Beiträge zur Kenntnis der Farbstoffe der Kongoreihe.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Wilhelm Kohlhaus
Diplom-Ingenieur.

Referent: Prof. Dr. G. Schultz.
Korreferent: Prof. Dr. W. Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 14. 12. 1906.

Borna-Leipzig
Buchdruckerei Robert Noske
1907.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Einleitung.

Als Zinin im Jahre 1845 das Benzidin entdeckte, ahnte er nicht, einen Körper in Händen zu haben, der später dazu berufen war, den Grundstein eines hochentwickelten Zweiges der Teerfarbenindustrie zu bilden. Obwohl man das Benzidin schon vor Anfang der Teerfarbenfabrikation kannte, dauerte es verhältnismäßig sehr lange, bis man dasselbe einer geeigneten Verwendung zuführen konnte. Erst nachdem man in technischen Kreisen ein fabrikationsfähiges Verfahren zu seiner Herstellung ausgearbeitet hatte, ging man daran, aus dem Benzidin Farbstoffe herzustellen.

Nachdem von P. Griess[1]) schon eine explosive Diazoamidoverbindung dieser Base beschrieben worden war, stellte G. Schultz[2]) den ersten Disazofarbstoff durch Einwirkung von Tetrazodiphenylchlorid auf Phenol dar.

Nach ihm ließ sich O. N. Witt[3]) ein Verfahren zur Herstellung violetter Farbstoffe aus diazotiertem Benzidin und 1·4-Naphtolsulfosäure patentieren.

Gegen Ende des Jahres 1883 beobachtete G. Schultz,[4]) daß durch Kombination von Tetrazodiphenylchlorid oder anderen analogen Tetrazoverbindungen mit α- oder β-Naphtol oder deren Sulfosäuren Azofarbstoffe entstehen,

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (1867) 101, 91.
[2]) Ann. d. Chem. (1881) 207, 334.
[3]) D. R.-P. 26012 vom 27. Febr. 1883, Friedländer I, 391.
[4]) Ber. 17 (1884), 461.

welche die merkwürdige Eigenschaft zeigen, ungebeizte Pflanzenfaser direkt zu färben.

Um die gleiche Zeit nahm P. Griess[1]) ein englisches Patent, in welchem er Farbstoffe beschrieb, die durch Kuppeln von Benzidindisulfosäure mit Aminen oder Phenolen erhalten werden. In der Patentschrift berichtete er auch, daß die erhaltenen Farbstoffe die Fähigkeit besitzen, ungebeizte Baumwolle direkt zu färben. Dieses Patent ist jedoch erst später bekannt geworden.

Im Jahre 1884 meldete P. Böttiger[2]) aus Lodz ein deutsches Patent an, in dem er sich die Herstellung von Baumwolle direktfärbenden Azofarbstoffen aus diazotiertem Benzidin und α- oder β-Naphtylamin oder deren Sulfosäuren schützen ließ. Das Patent wurde ihm später unter der Nummer 28753 erteilt.

Nachdem der Erfinder bei verschiedenen Fabriken die Ausführung seiner Erfindung vergeblich zu erwirken suchte, wurde das Patent auf Grund einer gutachtlichen Empfehlung von G. Schultz von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin erworben und technisch ausgeführt.

Von praktischer Bedeutung erwies sich der aus Benzidin und Naphtionsäure erhältliche Farbstoff und genannte Firma brachte dieses Produkt als ersten „substantiven Baumwollfarbstoff“ unter dem Namen „Kongo“[3]) im Jahre 1885 auf den Markt.

Der neue Farbstoff hatte in der Färberei bald Eingang gefunden und in rascher Folge erschienen dann homologe und analoge Farbstoffe. Wenn man heute das gewaltige Heer der substantiven Baumwollfarbstoffe überblickt, so muß man zu der Überzeugung kommen, daß die Technik

[1]) E. P. 1074 (84) und 1099 (84); vgl. D. R.-P. 27954 vom 5. Dezember 1883, Friedländer I, 495.

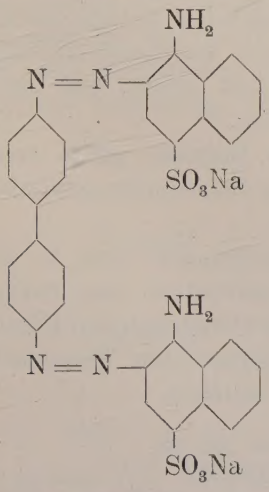
[2]) D. R.-P. 28753 vom 26. Febr. 1884, Friedländer I, 470.

[3]) Zur Zeit seiner Einführung tagte in Berlin die internationale Kongokonferenz.

dieser Körper nichts mehr zu wünschen übrig läßt. Hinter dieser enormen technischen Vervollkommnung ist jedoch die wissenschaftliche Bearbeitung dieses Gebietes weit zurückgeblieben und eine große Zahl rätselhafter Erscheinungen bedürfen noch der Aufklärung.

Was den zuerst in größerem Maßstabe hergestellten Disazofarbstoff, das Kongo, betrifft, so ist dessen chemischer Aufbau mit Sicherheit festgestellt worden.

G. Schultz[1]) zeigte, daß das Benzidin ein Diparadiamidodiphenyl ist. O. N. Witt[2]) stellte fest, daß beim Kuppeln von Tetrazodiphenylchlorid mit Naphtionsäure die Azogruppen in Orthostellung zu der Amidogruppe der Naphtionsäure treten. Er schloß dies daraus, daß bei der Reduktion des Kongos mit Zinkstaub und Ammoniak neben Benzidin eine o-Diamidonaphtalinsulfosäure entsteht. Diese o-Diamidonaphtalinsulfosäure charakterisiert sich als solche, da sie imstande ist, mit Orthodiketonen leicht Chinoxaline zu bilden. Auf Grund dieser Arbeiten ist dem Kongo folgende Konstitution zuzuschreiben:



[1]) Ann. d. Chem. (1874) 174, 227.
[2]) Ber. 19 (1886), 1719.

Die Eigenschaft des Kongos, ungebeizte Baumwolle direkt zu färben, rührt zweifellos von dem Diphenylrest und nicht von dem Rest der Naphtionsäure her, denn durch Kombination des Benzidins mit anderen Sulfosäuren oder Karbonsäuren von Aminen oder Phenolen erhält man Farbstoffe, welche ebenfalls die Eigenschaft besitzen, vegetabilische Faser direkt zu färben, während keiner der aus Monoaminen durch Kuppeln mit Naphtionsäure entstehenden Farbstoffe dieses Verhalten zeigt.

Andererseits ist aber auch die Konstitution der Diphenylbase in bezug auf die Anziehung zur Pflanzenfaser von ausschlaggebender Bedeutung. Daß nicht der Diphenylrest allein dieses Verhalten bedingt, geht schon daraus hervor, daß die isomeren Diamidodiphenyle Farbstoffe liefern, denen diese Eigenschaft nicht innewohnt. So geben das von G. Schultz[1]) entdeckte und von ihm als o, p-Diamidodiphenyl erkannte Diphenylin, das von Brunner u. Witt[2]) zuerst hergestellte Dimetadiamidodiphenyl, sowie das Diorthodiamidodiphenyl[3]) Azofarbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle nur schwach färben.

Es ist demnach der Paradiamidodiphenylrest, der dem Kongo die Fähigkeit erteilt, sich mit der Pflanzenfaser direkt zu verbinden.

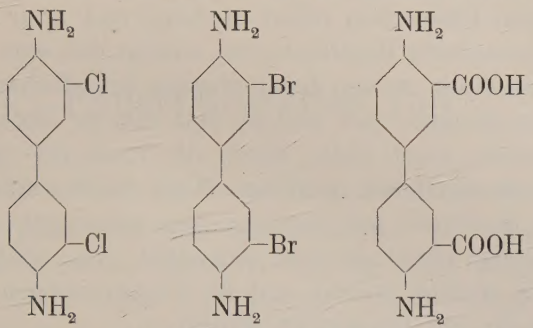
Analog dem Benzidin geben seine Homologen und verschiedene seiner Substitutionsprodukte Farbstoffe gleicher Beschaffenheit.

Nach Beobachtungen von G. Schultz[4]) scheinen zwischen der Konstitution, der Farbe und dem Färbevermögen der aus symmetrischen Disubstitutionsprodukten des Benzidins hergestellten Disazofarbstoffe interessante Beziehungen zu bestehen.

---

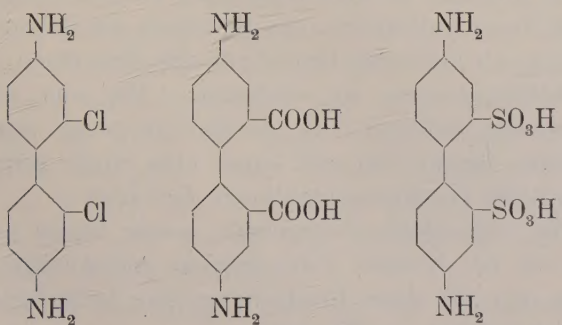
[1]) Ann. d. Chem. 207, 348.
[2]) Ber. 20 (1887), 1024.
[3]) Monit. scient. (4), 5, 146 (1891).
[4]) G. Schultz, Chem. d. Steinkohlenteers 2. Aufl. II, 257.

Bei der alkalischen Reduktion von o-Nitrochlorbenzol, o-Nitrobrombenzol und o-Nitrobenzoësäure zu Hydrazoverbindungen und Umlagerung derselben zu Diphenylderivaten erhält man Körper folgender Konstitution:



Diese Benzidinderivate geben beim Kuppeln mit Naphtionsäure Farbstoffe, welche in ihrer Nuance blaustichiger rot als Kongo sind und gleich diesem auf ungebeizter Baumwolle sehr gut ziehen. Durch Sulfurieren des Benzidins entsteht die von P. Griess[1]) entdeckte Benzidindisulfosäure, welche ebensolche Farbstoffe liefert.

Dagegen erhält man bei den aus m-Nitrochlorbenzol, m-Nitrobenzoësäure und m-Nitrobenzolsulfosäure hergestellten Benzidinderivaten beim Kuppeln mit Naphtionsäure



Farbstoffe, welche geringe Affinität zur Pflanzenfaser be-

[1]) Ber. 14 (1881), 300.

sitzen. Dieselben eignen sich dagegen, wie ihre Isomeren, sehr gut zum Färben der Wolle, auf welcher sie gelbstichigrote Töne erzeugen.

In der folgenden Arbeit wurden diese Beziehungen an einigen Farbstoffen näher studiert, und zwar dienten zur Untersuchung Benzidinbasen, welche das eine Mal die in Orthostellung zu den Amidogruppen befindlichen beiden Wasserstoffatome, das andere Mal die in Metastellung befindlichen, durch Chlor, durch die Karboxyl- oder die Sulfogruppe vertreten, enthielten. Diese Amidoverbindungen wurden diazotiert, mit Naphtionsäure gekuppelt und die entstehenden Farbstoffe rein hergestellt. Die analysierten Produkte wurden sodann auf ihr Färbevermögen gegenüber Wolle und Baumwolle geprüft.

Um zu sehen, ob die hierbei gewonnenen Resultate auch für Farbstoffe mit anderen Komponenten zutreffen, wurden schließlich die Basen auch mit α-Naphtolsulfosäure N.-W. kombiniert und auch diese Produkte hinsichtlich ihres Färbevermögens untersucht. Hierbei konnte gleichzeitig der Einfluß der „Auxochrome“ (Hydroxyl- und Amidogruppe) auf die Nuance der Farbstoffe beobachtet werden.

Im Verlaufe der Untersuchungen bot sich Gelegenheit, für die beim Sulfurieren des Benzidins entstehende, von P. Griess[1]) entdeckte Benzidindisulfosäure einen exakten Konstitutionsbeweis zu erbringen. Die aus derselben entstehende Diphenyl-3·3′-disulfosäure wurde samt ihren Derivaten beschrieben und ferner über einige gelegentlich beobachtete Oxydationsreaktionen berichtet.

Ein besonderes Augenmerk wurde ferner der Veränderung des Kongos durch Säuren zugewendet und es dürfte nun für diese Erscheinung eine befriedigende Erklärung gegeben worden sein.

---

[1]) Ber. 14 (1881), 300.

Experimenteller Teil.

Allgemeines über die Herstellung der Disazofarbstoffe.

Die Disazofarbstoffe entstehen bei der Einwirkung eines Moleküls der Tetrazoverbindung eines Diamins auf zwei Moleküle einer Komponente. Nicht immer erfolgt ihre Bildung in glatter Weise, bisweilen wird ihre Herstellung durch verschiedene Umstände erschwert.

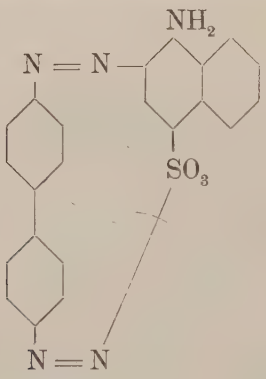
Die Bildung dieser Farbstoffe verläuft nämlich in zwei Phasen, und zwar vereinigt sich die Tetrazoverbindung sehr rasch mit einem Molekül der betreffenden Komponente unter Bildung eines Zwischenproduktes. Die Einwirkung des letzteren auf das zweite Molekül erfolgt erheblich langsamer.

Was diese Zwischenprodukte betrifft, so wurden dieselben zuerst von G. Schultz,[1]) als er Tetrazodiphenylchlorid mit β-Naphtoldisulfosäure R in Reaktion brachte, beobachtet. Gewöhnlich lassen sich diese Zwischenprodukte infolge ihrer Schwerlöslichkeit sehr leicht isolieren und man kann sie dann mit einem Molekül einer anderen Komponente kuppeln. Nach dieser Reaktion, welche zuerst von Pfaff und Duisberg praktisch verwertet wurde, erhält man die für die Technik so wichtigen „gemischten" Disazofarbstoffe.

Lange[2]) beschäftigte sich mit der Herstellung des

[1]) Ber. 17 (1884), 462.
[2]) Ber. 19 (1886), 1699.

bei der Fabrikation des Kongos auftretenden Zwischenproduktes, und nach seinen Untersuchungen ist demselben nebenstehende Konstitution zuzuschreiben.



Diazobenzidinazonaphtionsäureanhydrid.

Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - N = N - Cl \\ | \\ C_6H_4 - N = N - Cl \end{array} + C_{10}H_6(NH_2)SO_3Na + NaOH =$$

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - N = N - C_{10}H_5(NH_2) \\ | \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_4 - N = N - SO_3 \end{array} + H_2O + 2\,NaCl.$$

Wie aus der Konstitution ersichtlich ist, besitzt diese Verbindung noch eine verfügbare Diazogruppe. Durch Umkochen kann dieselbe durch die Hydroxylgruppe ersetzt werden. Der hierbei entstehende Farbstoff besitzt, wie das Kongo selbst, die Fähigkeit, ungebeizte Pflanzenfaser direkt zu färben und wird von der „Société chimique des usines du Rhône“ unter dem Namen „Rouge d'oxyamidodiphényle“[1]) in den Handel gebracht.

Wie schon oben erwähnt wurde, erfolgt die Einwirkung der Zwischenprodukte auf das zweite Molekül der zu kombinierenden Verbindungen erheblich langsamer,

[1]) F. P. 212522 vom 2. April 91, vgl. Heumann, Anilinfarben.

in vielen Fällen ist die Farbstoffbildung erst nach mehreren Tagen beendet. Die Erfahrung hat gelehrt, daß bei Anwendung eines Überschusses der zu kombinierenden Verbindung der Eintritt des zweiten Moleküls rascher erfolgt; auch durch mäßiges Erwärmen, wobei jedoch Sorge zu tragen ist, daß noch nicht in Reaktion getretene Diazoverbindungen sich nicht zersetzen, kann die Kuppelung beschleunigt werden.

Je nach der Natur der Komponente ist es auch nicht gleichgültig, ob die Kuppelung in saurer oder in alkalischer Lösung vorgenommen wird. Amidoverbindungen und deren Sulfosäuren bringt man meist in essigsaurer Lösung zur Reaktion, um die Entstehung von Diazoamidoverbindungen zu vermeiden, Phenole und Naphtole, sowie deren Sulfosäuren kuppelt man in alkalischer Lösung.

Die Farbstoffbildung aus dem Zwischenprodukt und dem zweiten Molekül der Komponente vollzieht sich nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - N = N - C_{10}H_5(NH)_2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_4 - N = N - SO_3 \end{array} + C_{10}H_6(NH_2)SO_3H =$$

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - N = N - C_{10}H_5(NH_2)SO_3H \\ | \\ C_6H_4 - N = N - C_{10}H_5(NH_2)SO_3H\,. \end{array}$$

Nach den oben aufgeführten Beobachtungen ist es empfehlenswert, bei der Herstellung der Disazofarbstoffe in der Weise zu verfahren, daß man die Tetrazoverbindung zunächst in essigsaurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur auf überschüssige Komponente einwirken läßt.

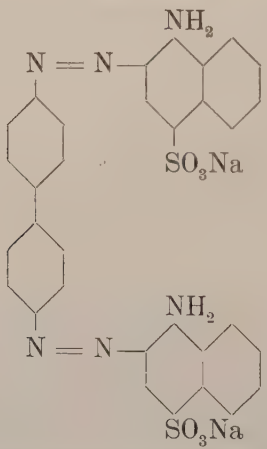
Zeigt eine Probe, daß die Kupplung beendet ist, so macht man mit Soda alkalisch. Sollte die Kupplung in essigsaurer Lösung nicht oder nur sehr schwer erfolgen, so kann man sofort in alkalischer Lösung arbeiten.

Die Prüfung, ob eine Tetrazolösung ausgekuppelt hat, geschieht mit einer alkalischen R-salzlösung. Sehr oft

wird der Farbstoff aus der Kupplungsflüssigkeit vollständig abgeschieden. Sollte dies nicht der Fall sein, so scheidet man den Farbstoff aus einer Probe durch Ansäuern, Aussalzen usw. ab und bringt einen Tropfen auf Filtrierpapier. Den Rand des farblosen Auslaufs betupft man mit R-salzlösung und beobachtet, ob an der Berührungszone der beiden Flüssigkeiten noch Farbstoffbildung erfolgt. Entsteht keine Färbung, so kann der Kupplungsprozeß als beendet angesehen werden.

Gegen Ende erwärmt man die sodaalkalische Farbstofflösung langsam auf dem Wasserbade bis auf etwa 60°, wobei der Farbstoff meist vollständig in Lösung geht. Aus den heißen Lösungen kann man die Farbstoffe durch Aussalzen gewinnen.

Kongo.



Benzidindisazonaphtionsaures Natrium.

Die Herstellung dieses Farbstoffs geschieht nach Maßgabe des D. R.-P. 28753.[1]) Nachstehende etwas abgeänderte Vorschrift wurde auf Grund mehrerer Versuche, wobei die jeweils erhaltenen Produkte durch Probefärben mit dem

[1]) D. R.-P. 28753 vom 27. Febr. 1884, Friedländer I, 470.

Handelstyp „Dianilrot R“ (Kongo) der Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning in Höchst a. M. verglichen wurden, erhalten. Es zeigte sich nämlich, daß an Stelle des leuchtendrot färbenden Farbstoffs leicht Produkte erhalten werden können, welche auf Baumwolle ein braunstichiges Rot erzeugen. Nach der unten angegebenen Arbeitsweise wurde stets ein einwandfreies Produkt, das sich auch zur Herstellung der Analysensubstanz eignete, erzielt.

$^1/_{10}$ Mol. (= 18,4 g) reines Benzidin wird in ungefähr 300 ccm Wasser und $^2/_{10}$ Mol. (= 16,5 ccm) konzentrierter Salzsäure (s. G. 1,19) durch Erwärmen zur Lösung gebracht. Nach dem Filtrieren fügt man zu der Lösung weitere $^3/_{10}$ Mol. (= 24,75 ccm) konzentrierte Salzsäure und läßt sie unter stetem Rühren erkalten. Auf diese Weise wird das salzsaure Benzidin in äußerst feiner, zum Diazotieren sehr gut geeigneter Form abgeschieden. Nachdem das Ganze auf etwa — 5° abgekühlt worden ist, läßt man durch einen Tropftrichter etwa 100 ccm einer bimolekularen Natriumnitritlösung langsam tropfenweise zufließen. Die Zuführung der Nitritlösung geschieht am besten durch ein Glasrohr, welches in die Flüssigkeit eintaucht. Auf diese Weise kann man Verluste an salpetriger Säure vermeiden, da letztere beim Aufsteigen in der Flüssigkeit vollständig verbraucht wird. Während des Diazotierens darf die Temperatur + 5° nicht überschritten werden, nötigenfalls kühlt man rasch durch Einwerfen von Eisstückchen. Die Diazotierung gilt als beendet, wenn die Flüssigkeit Jodkaliumstärkepapier dauernd blau färbt. Die Zugabe der Nitritlösung soll nur in dem Maße erfolgen, als letztere von der Lösung verbraucht wird. Man überzeugt sich deshalb von Zeit zu Zeit, ob in der Flüssigkeit überschüssige salpetrige Säure enthalten ist.

Die hellgelbe Tetrazolösung läßt man in einem dünnen Strahle zu der durch ein Rührwerk bewegten Kupplungs-

flüssigkeit, welche eine Auflösung von 66 g kristallisiertem naphtionsaurem Natrium (10% Überschuß) und 15 g kristallisiertem Natriumazetat in einem Liter destilliertem Wasser darstellt, hinzufließen. Nach etwa 24stündigem Stehen hat die Lösung ausgekuppelt. Man bringt den rotvioletten Brei in eine Schale und erwärmt langsam auf dem Wasserbade bis etwa 60°. Gleichzeitig bringt man denselben durch Zugabe von 17 g kalzinierter Soda, in nicht zu viel Wasser gelöst, in Lösung. Die Flüssigkeit enthält sodann den Farbstoff in Form seines Natriumsalzes, und durch Aussalzen mit heiß gesättigter Kochsalzlösung kann der Farbstoff daraus abgeschieden werden. Man scheidet den Farbstoff nicht vollständig aus der Lösung ab, sondern gibt nur so viel Kochsalzlösung hinzu, daß die erkaltete Flüssigkeit noch einen schwachrot gefärbten Auslauf gibt. Man erhält den Farbstoff als scharlachrotes Pulver in vorzüglicher Ausbeute.

Herstellung des analysenreinen Kongos.

Das Kongo löst sich mit großer Leichtigkeit in Wasser auf, jedoch wird der Farbstoff aus den wäßrigen Lösungen nur sehr schwer wieder ausgeschieden. Als vorzügliches Kristallisationsmittel erwies sich ein Gemisch von ungefähr gleichen Teilen Alkohol und Wasser. Da das Kongo in Alkohol unlöslich ist, kann man den Farbstoff aus seinen wäßrigen Lösungen mit Alkohol ausfällen.

Zur weiteren Reinigung wurde eine größere Menge des nach obiger Vorschrift hergestellten Kongos in heißem Wasser gelöst und die warme Lösung so lange mit Alkohol versetzt, bis sich dieselbe trübte. Durch Steigerung der Temperatur wurde nochmals alles in Lösung gebracht und letztere sodann durch ein Faltenfilter filtriert. Nach dem Erkalten schied sich der Farbstoff größtenteils aus der

Lösung ab. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol ist die Substanz vollkommen rein.

Auf diese Weise erhält man das Kongo in mikroskopischen Kriställchen, welche bei starker Vergrößerung als langgestreckte Nadeln erscheinen, welche das Licht mit rubinroter Farbe hindurchtreten lassen. In lufttrockenem Zustande ist der Farbstoff ein dunkelrotes Pulver mit grünlichem Metallschimmer.

Analyse.

Obwohl das Kongo schon Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen ist, ist eine vollständige Analyse dieses Farbstoffes in der Literatur nicht vorzufinden.

Zu deren Ausführung wurde eine größere Menge des mehrmals umkristallisierten Produktes bis zur Gewichtskonstanz (zwischen 135° und 160°) getrocknet. Nach dem Trocknen ist die Substanz sehr stark hygroskopisch. Mehrere Versuche zur Bestimmung des Kristallwassergehaltes gaben keine übereinstimmenden Werte.

1. 0,1065 g Subst. gaben 0,2136 g CO_2 und 0,0400 g H_2O
2. 0,1015 g Subst. gaben 0,2044 g CO_2 und 0,0374 g H_2O
3. 0,2215 g Subst. gaben 0,1460 g $BaSO_4$
4. 0,1432 g Subst. gaben 0,0956 g $BaSO_4$
5. 0,1195 g Subst. gaben 0,0237 g Na_2SO_4
6. 0,2169 g Subst. gaben 0,0431 g Na_2SO_4
7. 0,2322 g Subst. gaben 25,05 ccm N (t = 14°; b = 720 mm).

Für $C_{32}H_{22}O_6N_6S_2Na_2$

	C	H	S	Na	N
Berechnet:	55,12	3,19	9,20	6,62	12,06
Gefunden:	54,70	4,20[1])	9,06	6,43	11,95
	54,92	4,12[1])	9,17	6,45	—

[1]) Wie bei den hier aufgeführten Analysen wurde auch bei anderen der Wasserstoffgehalt stets um 1% zu hoch gefunden. Das im Chlorkalziumrohr kondensierte Wasser reagierte stark sauer.

Das Kongo löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit reinblauer Farbe auf. Beim Verdünnen dieser Lösung erhält man einen blauen, flockigen Niederschlag. In Wasser löst sich der Farbstoff leicht mit rotbrauner Farbe auf, in Alkohol ist er unlöslich. Die wäßrige Lösung gibt mit Salzsäure einen blauen, mit Essigsäure einen blauvioletten Niederschlag. Konzentrierte Natronlauge bewirkt eine rote Fällung (Farbstoff). Behandelt man eine ammoniakalische Lösung mit Zinkstaub in der Kälte, so entfärbt sich dieselbe. Durch den Luftsauerstoff oxydiert sie sich wieder und die rote Farbe erscheint wieder. In der Wärme oder bei längerer Einwirkung in der Kälte ist die Reduktion eine vollständige, es bilden sich, wie O. N. Witt[1]) zeigte, Benzidin und o-Diamidonaphtalinsulfosäure.

Über die Veränderung des Kongos durch Säuren.

Das Kongo hatte sich sehr rasch in der Färberei Eingang verschafft, trotz des Umstandes, daß seine Färbungen wie der Farbstoff selbst durch Säuren sehr verändert werden und wird noch in großen Mengen hergestellt, nachdem andere, säurebeständigere Produkte erfunden worden sind.

Wie schon oben erwähnt wurde, erzeugen Mineralsäuren in den wäßrigen Lösungen des Farbstoffs einen blauen, Essigsäure einen blauvioletten Niederschlag. In gleicher Weise werden die mit Kongo gefärbten Faserstoffe verändert.

Über die Natur dieser blauen Verbindungen herrschten bisher verschiedene Ansichten. Nach G. Schultz[2]) ist das Natriumsalz des Farbstoffs rot, die freie Säure dagegen blau gefärbt.

---

[1]) Ber. 19 (1886), 1719.

[2]) G. Schultz, Chem. d. Steinkohlenteers 2. Aufl. II, 303.

Schimansky[1]) folgerte aus seinen Beobachtungen, daß die freie Säure nicht blau, sondern rotbraun ist, daß dagegen die blauen Produkte additionelle Verbindungen folgender Art darstellen:

$$C_6H_4 - N = N - C_{10}H_5(SO_3H)NH_2 \cdot HCl$$
$$|$$
$$C_6H_4 - N = N - C_{10}H_5(SO_3H)NH_2 \cdot (HCl?).$$

Er fand nämlich, daß die aus Kongolösungen ausgefällten blauen Verbindungen durch anhaltendes Waschen mit destilliertem Wasser wieder in Lösung gebracht werden können, und zwar lösen sich dieselben mit rotbrauner Farbe auf. Der auf dem Filter befindliche anfangs schwarzblaue Niederschlag geht dabei in rotbraun über. Schimansky verfolgte diese Sache auch quantitativ, indem er eine abgewogene Menge reines Kongo in Wasser auflöste und die Lösung mit überschüssiger Salzsäure behandelte. Den blauen Niederschlag filtrierte er ab und wusch denselben so lange mit Wasser aus, bis das Filtrat begann sich schwach rosa zu färben. Im Filtrat ermittelte er die noch vorhandene Salzsäure durch Titration und fand, daß genau so viel Salzsäure verbraucht wurde, als zur Bindung des im Kongo enthaltenen Natriums erforderlich ist. Hieraus schloß er, daß der auf dem Filter verbleibende rotbraune Niederschlag die freie Farbstoffsäure ist, und, daß die blauen Verbindungen Additionsprodukte von Farbstoffsäure und Salzsäure darstellen. Einen direkten Beweis für diese letztere Annahme hat er nicht erbracht.

Infolgedessen versuchte ich nun die blaue Verbindung in kristallisierter Form zu erhalten, um durch die Analyse zu einem entscheidenden Resultate zu gelangen. Nach langem Bemühen ist mir dies in der Tat gelungen.

Zunächst stellte ich eine größere Menge dieses Pro-

[1]) Mitteilungen des technolog. Gewerbemuseums zu Wien X (1900), 39.

duktes her, indem ich Kongolösung mit überschüssiger Salzsäure behandelte und den entstandenen Niederschlag auf dem Filter zur Entfernung mineralischer Bestandteile mit Salzsäure gut auswusch. Weder die lufttrockene Substanz, noch die im Kalkexsikkator mit Salzsäure behandelte Verbindung gab eine Reaktion auf anwesende Chlorverbindungen, obwohl die Substanz in beiden Fällen ihre schwarzblaue Farbe beibehalten hatte.

Sodann versuchte ich das auf diese Weise hergestellte Produkt durch Umkristallisieren aus einem indifferenten Lösungsmittel zu reinigen, jedoch scheiterte dieses Vorhaben an der vollständigen Unlöslichkeit des blauen Körpers in derartigen Solventien.

Von großem Nutzen erwies sich die Beobachtung, daß sich der blaue Körper in Natriumazetatlösung auflöst. Je nach der Menge des zugesetzten Natriumazetats erhält man Lösungen von verschiedener Färbung, und zwar geht die Farbe von violett über braun nach rot. Des weiteren bemerkte ich, daß die Farbe der Lösungen in der Wärme eine andere ist, als in der Kälte, so z. B. wird eine rotbraune Lösung beim Erhitzen rot, nimmt aber beim Erkalten wieder die ursprüngliche Farbe an.

Es konnten auch derartige Verbindungen isoliert werden, und zwar zeigten dieselben durchwegs einen geringeren Natriumgehalt als das Kongo. Deshalb mußte in diesen Lösungen die Existenz saurer Natriumsalze der Farbstoffsäure angenommen werden.

Weiter wurde gefunden, daß, wenn man eine derartige Lösung stark mit Wasser verdünnt, Essigsäure zusetzt und einige Zeit kocht, die blaue Verbindung in kristallisierter Form erhalten wird.

Herstellung des kristallisierten blauen Produktes.

3 g reines Kongo wurden in wenig Wasser gelöst und der Farbstoff aus der Lösung mit Salzsäure abgeschieden. Die abfiltrierte blaue Verbindung wurde mit etwas Wasser ausgewaschen und hierauf in $1^1/_2$ Liter Wasser suspendiert. Sodann fügte ich solange Natriumazetatlösung hinzu, bis die heiße Lösung rot gefärbt war. Auf Zusatz von Essigsäure wurde dieselbe violett und ging bei weiterem Kochen über braunviolett nach rot und plötzlich unter Abscheidung des kristallisierten Produktes in blau über. Dasselbe wurde abfiltriert und gut mit Wasser nachgewaschen. Es stellt ein kupferglänzendes Pulver dar, und unter dem Mikroskop betrachtet, besteht dasselbe aus kleinen Kriställchen, welche das Licht mit rein blauer Farbe hindurch treten lassen.

Eine qualitative Prüfung auf Salzsäure und Essigsäure ergab deren Abwesenheit; die Substanz verbrannte auf dem Platinblech ohne Rückstand. Bei den Schwefelbestimmungen wurden Werte erhalten, welche für die freie Farbstoffsäure stimmen.

1. 0,1453 g Substanz gaben 0,1042 g $BaSO_4$.
2. 0,1887 g Substanz gaben 0,1301 g $BaSO_4$.

Für $C_{32}H_{24}O_6N_6S_2$.

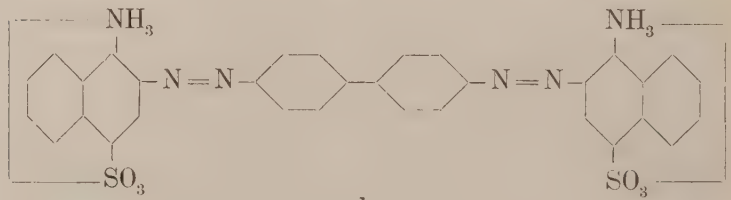
Berechnet: 9,83 % S. Gefunden 9,85 %.
9,91 %.

Die Verbindung ist unlöslich in allen indifferenten organischen Lösungsmitteln und in Salzsäure, löst sich dagegen leicht in Anilin, Pyridin usw. mit roter Farbe auf, desgleichen in Alkalien. In kaltem Wasser suspendiert, erscheint die Flüssigkeit blau, behandelt man aber die Substanz auf dem Filter längere Zeit mit heißem Wasser, so löst sich dieselbe mit braunroter Farbe auf.

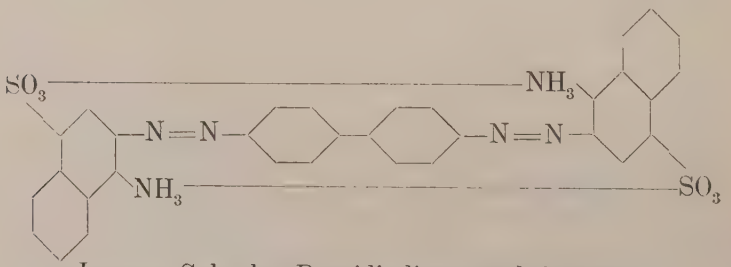
Beim Erhitzen wird die Lösung rot, beim Erkalten nimmt sie ihre ursprüngliche Farbe wieder an. Eine Spur von Mineralsäure genügt, um aus der roten Lösung den ganzen Farbstoff in Form der blauen Modifikation wieder abzuscheiden.

Auf Grund dieser Tatsachen kam ich zu folgenden Betrachtungen:

Die freie Farbstoffsäure existiert in zwei Modifikationen. Die eine ist die freie Amidosulfosäure und ist rotbraun gefärbt, sie hat die Eigenschaft, in Wasser löslich zu sein, die andere dagegen scheint ein inneres Salz, wie solche von der Sulfanilsäure, Naphtionsäure, Benzidindisulfosäure usw. bekannt sind, zu sein, entsprechend der Formel:



oder



Inneres Salz der Benzidindisazonaphtionsäure.

Diese blaue Verbindung ist imstande, in Wasser zu dissoziieren, indem sich dieselbe in die lösliche rotbraune Modifikation verwandelt. Die geringsten Spuren einer Säure drängen diese Dissoziation zurück und bewirken die Ausscheidung des inneren Salzes.

Rätselhaft war nun noch die Tatsache, daß ver-

schiedene Säuren mit Kongolösung Niederschläge verschiedener Blaufärbung erzeugen. Auch diese Erscheinung dürfte im folgenden ihre Erklärung finden.

In nachstehender Tabelle sei zunächst die Einwirkung verschiedener Säuren und sauer reagierender Verbindungen auf Kongolösung wiedergegeben.

Säure	In der Kälte	Beim Erwärmen	Nach dem Verdünnen
Schwefelsäure verd.	blauer, flockiger N.	bleibt blau	unverändert
Salzsäure konz.	do.	do.	do.
Salzsäure verd.	do.	do.	do.
Salpetersäure verd.	do.	wird braun [1])	rotbraunerN.
Phosphorsäure	do.	bleibt blau	unverändert
Borsäure	violettrote Lösg.	braunrot, beim Erkalten violettrot	tief braunrot
Kohlensäure	rotbraune Lösg.	rot, CO_2 entweicht	tief braunrot
Schwefelwasserstoff	rotbraun-braunrot	rot, H_2S entweicht	braunrot
Ameisensäure	blauer, flockiger N.	bleibt blau	unverändert
Essigsäure	blauvioletter N.	wird rotviolett	violett
Oxalsäure	blauer, flockiger N.	bleibt blau	unverändert
Bernsteinsäure	violetter N.	violette Lösung [2])	do.
Weinsäure	blauer, flockiger N.	rötlich violett	do.
Zitronensäure	blauvioletter N.	rotviolett	do.
Milchsäure	blauer, flockiger N.	bleibt blau	do.
Benzoësäure	violetter N.	bleibt violett	do.
Salizylsäure	blauvioletter N.	rotviolett	do.
Phtalsäure	violettblau	violett	do.
Phenol	schwach dunkelr. L.	heller	do.
Resorcin	dunkelrot	do.	do.
Pikrinsäure	blauer, flock. N. [3])	bleibt blau	do.

[1]) Es bilden sich Oxydationsprodukte, daher das anormale Verhalten.

[2]) Die violette Lösung scheidet bei längerem Kochen die kristallisierte blaue Verbindung ab.

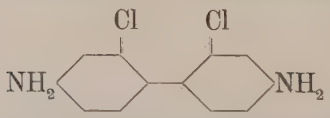
[3]) Der Niederschlag ist scheinbar grün, wegen der gelben Farbe der Pikrinsäure.

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich ist, ändert sich die Farbe des Niederschlags resp. der Lösung mit der Stärke der Säure, ja es scheint sogar, daß man die Stärke einer Säure aus ihrem Verhalten gegen Kongolösung beurteilen kann.

Es ist demnach anzunehmen, daß die schwächeren Säuren resp. sauer reagierenden Verbindungen einen Teil des Natriums an sich nehmen, wobei die braunroten Färbungen entstehen. Stärkere Säuren bewirken die Abscheidung der freien Farbstoffsäure und je nach der Stärke veranlassen dieselben die Bildung innerer Salze in größerem oder geringerem Maße. In jedem einzelnen Falle bildet sich gewissermaßen ein Gleichgewichtszustand.

Herstellung der Diamine und Kombination derselben mit Naphtionsäure.

4 · 4′-Diamido-2 · 2′-dichlordiphenyl.



Diese Base ist schon sehr lange bekannt. Zuerst erhielt sie Laubenheimer[1]) beim Behandeln des durch alkalische Reduktion aus m-Nitrochlorbenzol entstehenden Dichlorhydrazobenzols mit Salzsäure, später zeigte G. Schultz[2]) ihre Bildung aus m-Dichlorazobenzol beim Behandeln mit Zinnchlorür und Salzsäure.

Ich wählte den von Laubenheimer angegebenen Weg, um zu dieser Verbindung zu gelangen. Das hierzu

---

[1]) Ber. 8 (1875), 1625.
[2]) Ber. 17 (1884), 465.

benötigte m-Nitrochlorbenzol erhielt ich nach folgender Vorschrift[1]):

300 g frisch destilliertes Nitrobenzol wurden in einem Rundkolben auf dem Wasserbade vorgewärmt, mit 15 g sublimiertem Eisenchlorid versetzt und dann mit gewaschenem und getrocknetem Chlorgas behandelt. Die Einwirkung des Chlors erfolgte anfänglich unter Wärmeentwicklung, so daß die Wärmezufuhr von außen unterbrochen werden konnte; die Temperatur hielt sich längere Zeit bei etwa 100°. Gegen Ende mußte die Reaktion wieder durch schwaches Erwärmen unterstützt werden. Nach Verlauf von ungefähr sechs Stunden betrug die Gewichtszunahme 90 g und die Bildung des m-Nitrochlorbenzols konnte als beendet angesehen werden. Um das Reaktionsprodukt von Chlor- und Salzsäuregas zu befreien, wurde einige Zeit Luft durch dasselbe gesaugt. Nach dem Alkalischmachen wurde das Öl mit Wasserdampf übergetrieben. Aus dem vom Wasser getrennten Öl (350 g) wurde das m-Nitrochlorbenzol durch Ausfrierenlassen gewonnen (Ausbeute 174 g). Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurde das m-Nitrochlorbenzol in schönen, schwachgelb gefärbten Blättchen vom Schmelzpunkt 44·5° erhalten.

Die Reduktion des m-Nitrochlorbenzols wurde in einem Rundkolben, welcher mit einem Walterschen Kühler und einem Tropftrichter versehen war, ausgeführt.

82 g m-Nitrochlorbenzol wurden in 64 g Alkohol auf dem Wasserbade gelöst. In die siedende Flüssigkeit wurden nach und nach in kleinen Portionen 96 g Zinkstaub eingetragen, wobei starkes Aufschäumen zu bemerken war. Nach der Zugabe des Zinkstaubs ließ ich ein Gemisch von

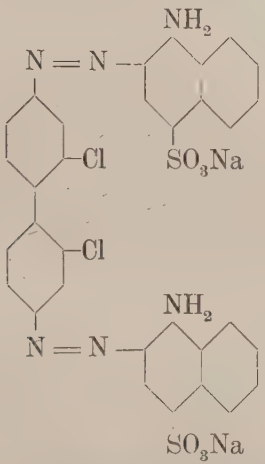
---

[1]) Ich verdanke dieselbe, sowie jene zur Herstellung des 4·4′-Diamido-2·2′-dichlordiphenyls der Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Dr. G. Schultz.

58 g Alkohol und 26,5 g Natronlauge (40° Bé) in dem Maße hinzufließen, daß am Rückflußkühler stets leichtes Sieden zu bemerken war. Es mußte fortwährend tüchtig geschüttelt werden, um zu verhindern, daß sich der Zinkstaub am Boden des Gefäßes ansetzen konnte. Die nun braunrote Reaktionsmasse wurde etwa zwei Stunden im Sieden erhalten, hierauf wiederum 18 g Natronlauge und nach einer weiteren Stunde abermals 11 g Natronlauge nach entsprechender Verdünnung mit Alkohol zugefügt. Nachdem die Reaktionsmasse sich wieder aufgehellt hatte und ein Tropfen auf Filtrierpapier gebracht einen hellgelben, an der Luft gelbrot werdenden Auslauf gab, war die Bildung des Hydrazokörpers erreicht. Der Alkohol wurde zum größten Teil abdestilliert und der Rückstand mit 600 g Wasser und 375 ccm konzentrierter Salzsäure (s. G. 1,19) behandelt. Hierbei wurde das salzsaure Dichlorhydrazobenzol als körnig-kristallinischer Niederschlag erhalten. Dasselbe wurde in 250 ccm Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und direkt in 82 g konzentrierte Salzsäure einlaufen lassen. Die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit wurde durch Zugabe von wenig salzsaurer Zinnchlorürlösung entfärbt. Nach eintägigem Stehen wurde zum Kochen erhitzt, der Alkohol abgedampft und die Flüssigkeit erkalten lassen. Das salzsaure 4·4′-Diamido-2·2′-dichlordiphenyl hatte sich abgeschieden und konnte abfiltriert werden (Ausbeute: 79 g).

Das hellgelbe Rohprodukt wurde in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und aus der Lösung mit konzentrierter Salzsäure wieder abgeschieden. Das salzsaure Salz bildet kleine weiße Blättchen und die aus demselben isolierte Base zeigt den Schmelzpunkt 163°.

Disazofarbstoff aus 4.4'-Diamido-2.2'-dichlordiphenyl und Naphtionsäure.



4.4'-Diamido-2.2'-dichlordiphenyldisazonaphtionsaures Natrium.

$^1/_{10}$ Mol. = (32,6 g) salzsaures 4.4'-Diamido-2.2'-dichlordiphenyl wurde in etwa 300 ccm Wasser zur Lösung gebracht und nach Zusatz von $^3/_{10}$ Mol. (= 24,75 ccm) konzentrierter Salzsäure (s. G. 1,19) in der üblichen Weise diazotiert, wobei die Temperatur + 5° nicht überschritt. Die braungelbe Tetrazolösung ließ ich langsam unter gutem Rühren in eine Lösung von 60 g mit Alkohol gereinigtem naphtionsaurem Natrium und 15 g kristallisiertem Natriumazetat in einem Liter Wasser einfließen. Nach Verlauf von 24 Stunden hatte die Lösung vollständig ausgekuppelt und wurde dann auf etwa 50° angewärmt. Da dieselbe den Farbstoff in Form der freien Säure vollständig abgeschieden hatte, wurde sie durch ein Koliertuch abfiltriert, der Rückstand ausgepreßt und bei 90° getrocknet (Ausbeute 83 g).

Zur Überführung in das Natriumsalz wurde eine größere Menge in der theoretisch nötigen Menge Natronlauge gelöst, die Lösung filtriert und dann der Farbstoff ausgesalzen. Das so erhaltene Produkt wurde in Alkohol gelöst und schied sich beim Erkalten daraus wieder ab. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkoholwassergemisch wurde der Farbstoff vollkommen rein als zinnoberrotes Pulver erhalten. Unter dem Mikroskop betrachtet, besteht er aus kurzen, dicken, sternförmig gruppierten Nadeln, welche im durchfallenden Lichte gelbrot erscheinen.

Zur Analyse wurde eine größere Menge bis zur Gewichtskonstanz (bei 160°) getrocknet.

1. 0,2112 g Substanz gaben 0,1297 g $BaSO_4$.
2. 0,1753 g Substanz gaben 0,1086 g $BaSO_4$.
3. 0,2400 g Substanz gaben 0,0419 g Na_2SO_4.
4. 0,1389 g Substanz gaben 0,0250 g Na_2SO_4.

Für $C_{32}H_{20}O_6N_6S_2Cl_2Na_2$	S	Na
Berechnet:	8,38	6,02
Gefunden:	8,43	5,67
	8,51	5,84

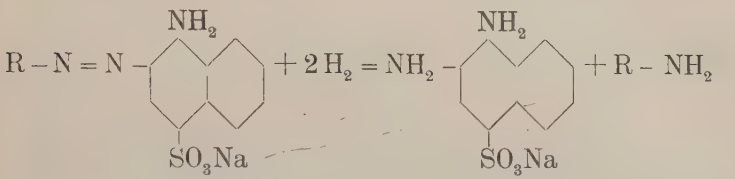
In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit rotvioletter Farbe, nach dem Verdünnen scheidet sich ein violetter Niederschlag aus. Salzsäure bewirkt eine rotviolette Fällung, während Essigsäure die Lösung violettrot färbt. Von konzentrierter Natronlauge wird der Farbstoff aus seinen wäßrigen Lösungen als orangerotes Pulver gefällt. Die wäßrige Lösung ist gelbrot.

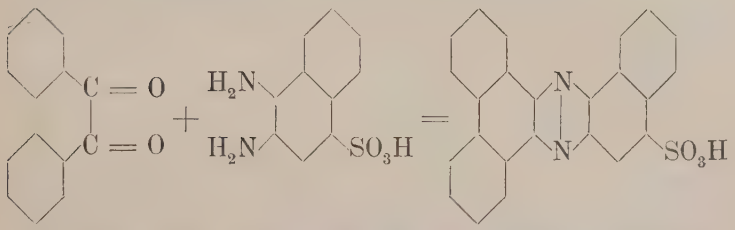
Reduktion.

O. N. Witt[1]) gab eine Methode an, um die Stellung der Azogruppe zur Amidogruppe des Naphtionsäurerestes auffinden zu können. Er reduzierte Kongo in ammoniaka-

[1] Ber. 19 (1886) 1719,

lischer Lösung mit Zinkstaub und erhielt dabei eine o-Diamidonaphtalinsulfonsäure, welche er mit Phenanthrenchinon in Reaktion brachte. Dabei bildet sich eine Phenanthronaphtazinsulfosäure:





Diese Verbindung erhält man in hellgelben Nädelchen, welche sich mit violettblauer Farbe in konzentrierter Schwefelsäure lösen. Diese Lösung scheidet beim Verdünnen orangerote Flocken ab.

In gleicher Weise wurde 1 g des Farbstoffs in Wasser gelöst, Ammoniak zugefügt und so lange mit Zinkstaub gekocht, bis die Lösung vollkommen entfärbt war. Nach dem Erkalten wurde von dem Zinkstaub und dem abgeschiedenen 4 . 4′-Diamido-2 . 2′-dichlordiphenyl abfiltriert, das Filtrat mit Essigsäure angesäuert und eine berechnete Menge Phenanthrenchinon (in Eisessig gelöst) hinzugegeben. Nach kurzem Erhitzen schied sich die gelbe kristallisierte Verbindung ab. Dieselbe zeigt die gleichen Eigenschaften, wie jene, welche Witt bei der Reduktion des Kongos erhalten hatte, und somit ist erwiesen, daß auch hier die Azogruppen in Orthostellung zu den Amidogruppen der Naphtionsäure getreten sind.

4.4'-Diamido-3.3'-dichlordiphenyl.

Diese Base wurde zuerst von der Firma Levinstein & Co.[1]) durch Chlorieren des Diazetylbenzidins hergestellt und ihr dieses Verfahren durch Patent geschützt. Später erhielt dieselbe auch P. Cohn[2]) durch alkalische Reduktion des o-Nitrochlorbenzols zu dem entsprechenden Dichlorhydrazobenzol und Umlagerung desselben durch Salzsäure.

Analog dem 4.4'-Diamido-2.2'-dichlordiphenyl wurde diese Verbindung auf folgende Weise hergestellt:

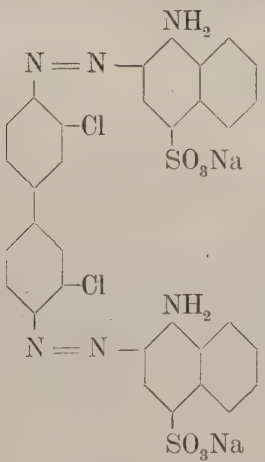
60 g o-Nitrochlorbenzol wurden in 50 g Alkohol gelöst und nach und nach in die siedende Lösung 80 g Zinkstaub eingetragen. Hierauf wurde ein Gemisch von 20 g Natronlauge (40° Bé) und 43 g Alkohol langsam einlaufen lassen. Unter lebhafter Reaktion färbte sich das Reaktionsgemisch allmählich tiefbraun. Auch hier mußte Sorge getragen werden, daß sich der Zinkstaub nicht an die Gefäßwände anlegte. Nach zweistündigem Sieden wurden nochmals 13,5 g Natronlauge nach vorherigem Verdünnen mit Alkohol hinzugefügt. Sobald die Reaktionsmasse, auf Filtrierpapier gebracht, einen farblosen bis schwach gelblich gefärbten Auslauf, der an der Luft orange wurde, gab, war die Reaktion beendet.

Der Alkohol wurde abdestilliert und der Rückstand mit 338 g konzentrierter Salzsäure und 450 g Wasser behandelt, wobei sich das salzsaure Dichlorhydrazobenzol als kristallinisches, fast weißes Pulver abschied. Dasselbe wurde in Alkohol gelöst und in 63 g konzentrierte Salzsäure einfließen lassen. Die schwach gelbe Färbung wurde

[1]) D.R.-P. 94410 und 97101; Friedländer IV, 73.
[2]) Ber. 33 (1900), 3552.

durch wenig salzsaures Zinnchlorür weggenommen. Nach 24 Stunden wurde aufgekocht und der Alkohol abgedampft. Beim Erkalten schied sich das salzsaure 4.4′-Diamido-3.3′-dichlordiphenyl vollkommen ab, und zwar als weißes, kristallinisches Pulver, das durch Umkristallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser gereinigt wurde. Die freie Base zeigt den Schmelzpunkt 132°.

Disazofarbstoff aus dem 4.4′-Diamido-3.3′-dichlordiphenyl und Naphtionsäure.



4.4′-Diamido-3.3′-dichlordiphenyldisazonaphtionsaures Natrium.

Dieser Farbstoff wurde von H. Pfeiffer[1]) im Jahre 1896 erfunden und von der Firma Levinstein & Co. in Manchester unter dem Namen „Dianol Red 2B“ in den Handel gebracht.

$^1/_{10}$ Mol. (= 32,6 g) salzsaures 4.4′-Diamido-3.3′-dichlordiphenyl wurde in 400 ccm Wasser gelöst und nach Zu-

[1]) Schultz-Julius, Tabellar. Übersicht d. künstl. organ. Farbstoffe Nr. 259.

satz von $^3/_{10}$ Mol. (= 24,75 ccm) konzentrierter Salzsäure (s. G. 1,19) bei Temperaturen unter $+5^0$ in bekannter Weise diazotiert. In die Kupplungsflüssigkeit, welche 60 g gereinigtes naphtionsaures Natrium und 15 g kristallisiertes Natriumazetat, in einem Liter Wasser gelöst, enthielt, ließ ich langsam die braunrote Tetrazolösung einfließen. Nach etwa 30 Stunden hatte die Lösung ausgekuppelt. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch auf etwa 50^0 angewärmt, der Farbstoff durch Neutralisieren mit Soda in sein Natriumsalz verwandelt und aus der heißen Lösung mit heißgesättigter Kochsalzlösung ausgesalzen. Die Ausbeute entsprach der theoretischen Menge.

Zur Herstellung der Analysensubstanz wurde der Farbstoff mehrmals aus Alkoholwassergemisch umkristallisiert und zuletzt in mikroskopischen, im durchfallenden Lichte blauroten Nadeln erhalten.

Die Substanz wurde hierauf bis zur Gewichtskonstanz (bei 160^0) getrocknet.

1. 0,2083 g Substanz gaben 0,1258 g $BaSO_4$.
2. 0,1654 g Substanz gaben 0,1019 g $BaSO_4$.
3. 0,1782 g Substanz gaben 0,0317 g Na_2SO_4.
4. 0,1804 g Substanz gaben 0,0332 g Na_2SO_4.

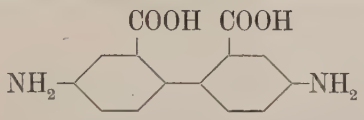
Für $C_{32}H_{20}O_6N_6S_2Cl_2Na_2$	S	Na
Berechnet:	8,38	6,02
Gefunden:	8,29	5,77
	8,46	5,97

Der Farbstoff ist in reinem Wasser sehr schwer, in Alkohol unlöslich, löst sich aber in einem Gemisch von Wasser und Alkohol mit bläulichroter Farbe auf. In konzentrierter Schwefelsäure gibt der Farbstoff eine tiefblaue Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser einen dunkelblauen Niederschlag abscheidet. Salzsäure erzeugt einen dunkelblauen Niederschlag, Essigsäure verändert die Lösung nach rotviolett. Mit konzentrierter Natronlauge fällt der Farbstoff aus seinen Lösungen als dunkelrotes Pulver aus.

Reduktion.

Die Reduktion wurde in gleicher Weise wie bei dem isomeren Farbstoff ausgeführt. Bei der Kondensation mit Phenanthrenchinon wurde die Phenanthronaphtazinsulfosäure gebildet, welche sich mit ihren charakteristischen Reaktionen nachweisen ließ.

4·4′-Diamidodiphenyl-2·2′-dikarbonsäure.



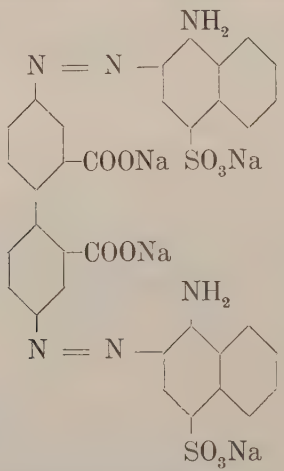
P. Griess[1]) erhielt diese Verbindung zuerst beim Behandeln von m-Hydrazobenzoldikarbonsäure mit Salzsäure. G. Schultz[2]) zeigte deren Bildung aus m-Azobenzoësäure beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure. Auch durch Reduktion der Dinitrodiphensäure gelangte man zu dieser Amidosäure.[3])

80 g m-Nitrobenzoësäure wurden mit Wasser angerührt und durch Natronlauge in Lösung gebracht. Nach Zufügung von einem Überschuß an konzentrierter Natronlauge wurde so lange mit Zinkstaub auf dem Wasserbade behandelt, bis die tief orange gefärbte Flüssigkeit wieder farblos geworden war. Die Lösung enthielt nun die m-Hydrazobenzoësäure. Sie wurde durch Filtrieren vom Zinkstaub befreit und direkt in konzentrierte Salzsäure einfließen lassen. Außerdem wurde die Flüssigkeit mit wenig salzsaurer Zinnchlorürlösung entfärbt. Nach eintägigem Stehen wurde aufgekocht und der ausgeschiedene kristallinische Körper nach dem Erkalten abfiltriert. Zur weiteren Reinigung wurde das Rohprodukt in Wasser durch Natronlauge zur Lösung gebracht, letztere filtriert

[1]) Ber. 7 (1874), 1609.
[2]) Ann. d. Chem. 196, 26.
[3]) Struve, Ber. 10, 76; G. Schultz, Ann. d. Chem. 196, 26.

und im Filtrat die 4·4′-Diamidodiphenyl-2·2′-dikarbonsäure mit Essigsäure als gelbgrüner Niederschlag erhalten (Ausbeute: 39 g).

Disazofarbstoff aus der 4·4′-Diamidodiphenyl-2·2′-dikarbonsäure und Naphtionsäure.



Natriumsalz der 4·4′-Diamidodiphenyl-2·2′-dikarbonsäure-disazonaphtionsäure.

Dieser Farbstoff ist Gegenstand des D. R.-P. 41819.[1])

Ich löste $^1/_{10}$ Mol. (= 27,5 g) dieser Amidosäure in $^2/_{10}$ Mol. (= 48 g) Natronlauge (1:5) und 400 ccm Wasser. Hierauf fügte ich $^7/_{10}$ Mol. (= 58 ccm) konzentrierte Salzsäure (s. G. 1,19) hinzu und diazotierte mit 100 ccm bimolekularer Natriumnitritlösung bis zur dauernden Blaufärbung von Jodkaliumstärkepapier. Die Tetrazolösung ließ ich langsam zur Kupplungsflüssigkeit, welche aus 60 g reinstem kristallisierten naphtionsaurem Natrium (mit Alkohol gereinigt) und 15 g kristallisiertem Natriumazetat, in einem Liter Wasser gelöst, bestand, hinzufließen. Nach

[1]) D. R.-P. 41819; Friedländer I, 505.

beendigter Kupplung machte ich mit Soda alkalisch und erwärmte gleichzeitig das Reaktionsgemisch bis auf etwa 60°. Aus der heißen Lösung wurde der Farbstoff mit heiß gesättigter Kochsalzlösung ausgesalzen. Das so gewonnene Produkt ist ein rotes Pulver und man erhält dasselbe in quantitativer Ausbeute.

Der Farbstoff löst sich in Wasser sehr leicht auf, und zwar mit orangeroter Farbe. Aus der Lösung kann man ihn durch Alkohol wieder ausfällen. Dieses Verhalten wurde zur Reinigung des Rohproduktes benutzt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt ich den Farbstoff in mikroskopischen, im durchfallenden Lichte gelbroten Nädelchen, welche sternförmig gruppiert waren.

Zur Analyse wurde die Substanz bis zur Gewichtskonstanz (bei 160°) getrocknet.

1. 0,2585 g Substanz gaben 0,1487 g $BaSO_4$.
2. 0,1837 g Substanz gaben 0,1066 g $BaSO_4$.
3. 0,1056 g Substanz gaben 0,0357 g Na_2SO_4.
4. 0,1766 g Substanz gaben 0,0601 g Na_2SO_4.

Für $C_{34}H_{20}O_{10}N_6S_2Na_4$	S	Na
Berechnet:	7,74	11,13
Gefunden:	7,90	10,96
	7,97	11,04

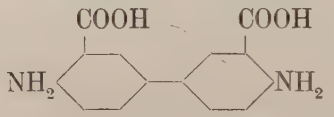
In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit fuchsinroter Farbe auf, nach dem Verdünnen wird die Lösung rotviolett. Salzsäure fällt aus der wäßrigen Lösung einen violetten Niederschlag, Essigsäure verändert zuerst die Farbe nach rotbraun und erzeugt dann einen rotvioletton Niederschlag. Konzentrierte Natronlauge fällt den Farbstoff als leuchtendrotes Pulver.

Reduktion.

1 g Farbstoff wurde in Wasser gelöst und nach Zusatz von Ammoniak und Zinkstaub bis zum Verschwinden

der Färbung gekocht. Aus der vom Zinkstaub filtrierten Lösung wurde die 4·4′-Diamidodiphenyl-2·2′-dikarbonsäure durch Zusatz von Essigsäure abgeschieden und zu dem nunmehrigen Filtrat die berechnete Menge Phenanthrenchinon, in Eisessig gelöst, gegeben. Nach kurzer Zeit kristallisierte eine gelbe Verbindung aus, welche die von Witt angegeben Eigenschaften zeigte, somit eine Phenanthronaphtazinsulfosäure darstellt.

4·4′-Diamidodiphenyl-3·3′-dikarbonsäure.



Diese Amidosäure wurde ebenfalls von P. Griess[1]) beim Behandeln der o-Hydrazobenzoësäure mit Salzsäure zuerst erhalten.

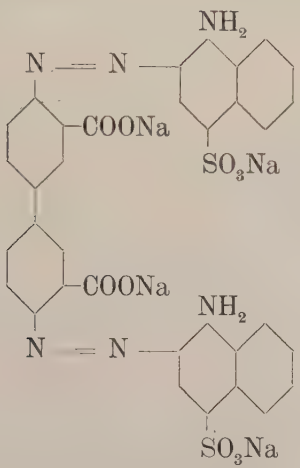
70 g o-Nitrobenzoësäure wurden mit Natronlauge in wenig Wasser gelöst und in stark alkalischer Lösung mit Zinkstaub auf dem Wasserbade reduziert. Die anfangs farblose Lösung färbte sich allmählich tief gelbbraun und nach längerer Einwirkung wurde sie schwach hellgelb. Auch hier wurde von der Isolation des Hydrazokörpers Umgang genommen und die etwas verdünnte Lösung direkt in konzentrierte Salzsäure filtriert. Zur Reduktion geringer Mengen von Azoverbindungen wurde etwas Zinnchlorür in salzsaurer Lösung hinzugefügt, bis sich die Farbe der Flüssigkeit nicht mehr änderte. Nach längerem Stehen wurde bis zum Kochen erhitzt und nach dem Erkalten das ausgeschiedene Produkt abfiltriert.

Zur weiteren Reinigung löste ich das Rohprodukt in Natronlauge auf und fällte darauf die freie Säure mit Essigsäure aus. Nach dem Trocknen stellte diese ein

[1]) Ber. 7 (1874), 1612.

gelbgrünes Pulver dar, dessen Eigenschaften mit den in der Literatur angegebenen übereinstimmten (Ausbeute 32 g).

Disazofarbstoff aus der 4·4′-Diamidodiphenyl-3·3′-dikarbonsäure und Naphtionsäure.



Natriumsalz der 4·4′-Diamidodiphenyl-3·3′-dikarbonsäure-disazonaphtionsäure.

Farbstoffe dieser Art sind in dem D. R.-P. 43524[1]) beschrieben, jedoch ist die Kombination mit Naphtionsäure dortselbst nicht angegeben.

$^1/_{10}$ Mol. (= 27,5 g) 4·4′-Diamidodiphenyl-3·3′-dikarbonsäure wurde in 400 ccm Wasser suspendiert und dann durch $^2/_{10}$ Mol. (= 48 g) Natronlauge (1:5) in Lösung gebracht. Nach Zusatz von $^7/_{10}$ Mol. (= 58 ccm) konzentrierter Salzsäure (s. G. 1,19) hatte sich die Verbindung in äußerst feiner Verteilung wieder abgeschieden und wurde nun bei gewöhnlicher Temperatur mit 100 ccm bimolekularer Natriumnitritlösung diazotiert. Die Tetrazoflüssigkeit wurde in einem dünnen Strahle zur Kupplungs-

[1]) D. R.-P. 43524; Friedländer I, 509.

flüssigkeit hinzulaufen lassen. Letztere bestand aus einem Liter Wasser, 60 g mit Alkohol gereinigtem naphtionsaurem Natrium und 15 g kristallisiertem Natriumazetat. Nach Verlauf von 24 Stunden hatte das Reaktionsgemisch ausgekuppelt und wurde dann mit Soda alkalisch gemacht, auf dem Wasserbade bis gegen 60° erwärmt und aus der heißen Lösung der Farbstoff in der mehrfach erwähnten Weise ausgesalzen. Nach dem Filtrieren und Trocknen bei 90° stellte dieser ein schwarzgrünes Pulver dar.

Wie die bereits beschriebenen Farbstoffe wurde auch dieser aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und so vollkommen rein erhalten. Aus dem genannten Kristallisationsmittel erhält man denselben in mikroskopischen Nädelchen, die im durchfallenden Lichte fahl braunviolett erscheinen.

Die Analysensubstanz wurde bis zur Gewichtskonstanz (bei 160°) getrocknet.

1. 0,1977 g Substanz gaben 0,1411 g $BaSO_4$.
2. 0,1858 g Substanz gaben 0,1052 g $BaSO_4$.
3. 0,2101 g Substanz gaben 0,0699 g Na_2SO_4.
4. 0,1777 g Substanz gaben 0,0602 g Na_2SO_4.

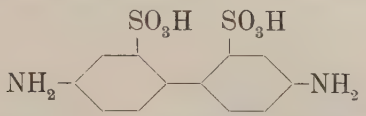
Für $C_{34}H_{20}O_{10}N_6S_2Na_4$	S	Na
Berechnet:	7,74	11,13
Gefunden:	7,92	10,79
	7,77	10,98

Der Farbstoff löst sich in Wasser mit rotbrauner Farbe auf, in konzentrierter Schwefelsäure gibt er eine tiefblaue Lösung, welche beim Verdünnen mit Wasser reinblau wird. Salzsäure fällt den Farbstoff als blauen, flockigen Niederschlag, Essigsäure färbt die Lösung zunächst violett und scheidet dann einen Niederschlag von gleicher Farbe ab. Mit konzentrierter Natronlauge fällt der Farbstoff als rotes Pulver aus.

Reduktion.

Dieselbe wurde mit 1 g des Farbstoffs genau wie bei seinem Isomeren bewerkstelligt und führte zu dem gleichen Resultate.

4·4′-Diamidodiphenyl-2·2′-disulfosäure.



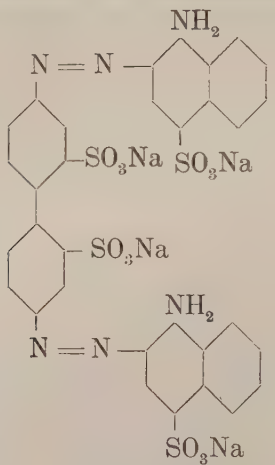
Die Herstellung dieser Amidosäure geschah nach den Angaben von Limpricht.[1])

100 g m-Nitrobenzolsulfosaures Kalium wurden in einer Porzellanschale in möglichst wenig Wasser gelöst und die Lösung mit konzentrierter Natronlauge versetzt. In die auf dem Wasserbad erhitzte Flüssigkeit wurde nach und nach in kleinen Portionen Zinkstaub eingetragen. Die anfangs schwach gelb gefärbte Lösung wurde allmählich tief orange und nachdem dieselbe wieder hellgelb geworden war, war die Hydrazostufe erreicht.

Die Hydrazobenzoldisulfosäure wurde nicht isoliert, sondern die vorher etwas verdünnte Lösung rasch filtriert und direkt in eine größere Menge konzentrierte Salzsäure einfließen lassen. Die noch schwach gelb gefärbte Flüssigkeit wurde durch etwas salzsaure Zinnchlorürlösung entfärbt. Nach eintägigem Stehen wurde aufgekocht und dann wieder erkalten lassen. Die ausgeschiedene kristallinische Säure wurde abfiltriert und in wenig Wasser mit Natronlauge gelöst. Durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure wurde die Säure wieder ausgefällt und stellte nun ein rein weißes, kristallinisches Pulver dar, dessen Eigenschaften mit den bereits bekannten übereinstimmten (Ausbeute 44 g).

[1]) Ann. d. Chem. 261, 311.

Disazofarbstoff aus der 4·4′-Diamidodiphenyl-2·2′-disulfosäure und Naphtionsäure.



Natriumsalz der 4·4′-Diamidodiphenyl-2·2′-disulfosäure-disazonaphtionsäure.

Dieser Farbstoff wurde zuerst von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin[1]) hergestellt und dieser Firma durch das D. R.-P. 43100 geschützt. Von Elbs und Wohlfahrt[2]) wurde derselbe näher untersucht.

$^1/_{10}$ Mol. (= 39 g) des Natriumsalzes der 4·4′-Diamidodiphenyl-2·2′-disulfosäure wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und hierzu die konzentrierte wäßrige Lösung von $^2/_{10}$ Mol. (= 13,8 g) Natriumnitrit gegeben. In die etwa 10° warme Lösung wurden auf ein Mal unter kräftigem Umschütteln 250 ccm 20prozentige Salzsäure gebracht und nach einer Stunde die größtenteils abgeschiedene Tetrazoverbindung abfiltriert. Diese wurde in Wasser aufgeschlemmt, mit etwas Natriumazetat und

[1]) D. R.-P. 43100, Friedländer II, 409.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. 66, 560.

Essigsäure versetzt und hierauf in eine Lösung von 50 g naphtionsaurem Natrium in $^3/_4$ Liter Wasser eingegossen. Nachdem das Reaktionsgemisch ausgekuppelt hatte, wurde mit Soda alkalisch gemacht und auf dem Wasserbade bis gegen 60° angewärmt. Aus der heißen Lösung wurde der Farbstoff mit konzentrierter Kochsalzlösung ausgesalzen und ich erhielt ihn auf diese Weise als feuerrotes Pulver.

Um aus diesem Produkt analysenreine Substanz zu erhalten, wurde der Farbstoff mehrmals aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Man erhält ihn dabei in mikroskopischen Kriställchen, welche gelbrote, kurze Nädelchen darstellen.

Das reine Produkt wurde hierauf bis zur Gewichtskonstanz (bei 160°) getrocknet.

1. 0,1835 g Substanz gaben 0,1938 g $BaSO_4$.
2. 0,1511 g Substanz gaben 0,1588 g $BaSO_4$.
3. 0,1860 g Substanz gaben 0,0572 g Na_2SO_4.
4. 0,1132 g Substanz gaben 0,0355 g Na_2SO_4.

Für $C_{32}H_{20}O_{12}N_6S_4Na_4$.	S	Na
Berechnet:	14,21	10,24.
Gefunden:	14,50	9,97.
	14,43	10,17.

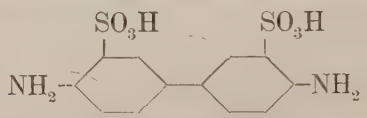
Der Farbstoff löst sich in Wasser mit orangeroter Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure fuchsinrot. Letztere Lösung wird beim Verdünnen rotviolett. Salzsäure fällt einen blauen Niederschlag, welcher nach gutem Auswaschen in Wasser löslich ist. Die heiße Lösung ist rot und wird beim Erkalten blau. Durch wenig Essigsäure wird die Lösung kaum verändert, dagegen gibt viel Essigsäure einen violetten Niederschlag. Konzentrierte Natronlauge fällt den Farbstoff als orangerotes Pulver.

Reduktion.

1 g Farbstoff wurde in Wasser gelöst, mit Ammoniak versetzt und mit Zinkstaub erhitzt, bis die Lösung farblos

war. Hierauf filtrierte ich vom Zinkstaub ab, fällte im Filtrat die 4·4′-Diamidodiphenyl-2·2′-disulfosäure mit Essigsäure aus und versetzte die von dem Niederschlage befreite Lösung mit der berechneten Menge Phenanthrenchinon. Nach kurzer Zeit entstand die charakteristische Verbindung.

4·4′-Diamidodiphenyl-3·3′-disulfosäure.



Wohlfahrt[1]) versuchte durch alkalische Reduktion der o-Nitrobenzolsulfosäure zu der Hydrazobenzoldisulfosäure und durch deren Umlagerung zu der 4·4′-Diamidodiphenyl-3·3′-disulfosäure zu gelangen. Wohl konnte er die Hydrazobenzoldisulfosäure herstellen, als er aber dieselbe mit Mineralsäuren in das entsprechende Benzidinderivat umlagern wollte, erhielt er an dessen Stelle einen undefinierbaren Körper, vermutlich ein Thiazinderivat.

P. Griess[2]) hatte schon vorher durch kurzes Erhitzen des Benzidins mit rauchender Schwefelsäure eine Benzidindisulfosäure erhalten, welche, wie später P. Griess und C. Duisberg[3]) zeigten, auch beim Backen des sauren Benzidinsulfats bei 210° entsteht. Beide Forscher haben schon die Ansicht ausgesprochen, daß dieselbe eine 4·4′-Diamidodiphenyl-3·3′-disulfosäure ist. Sie stützten ihre Ansicht auf die Tatsache, daß Benzidinderivate, welche in Orthostellung zu den Amidogruppen substituiert sind, gute substantive Baumwollfarbstoffe liefern, während die aus den isomeren metasubstituierten Produkten hergestellten Farbstoffe wenig Affinität zur Pflanzenfaser

[1]) Journ. f. pr. Chem. 66, 556.
[2]) Ber. 14 (1881), 300.
[3]) Ber. 22 (1889), 2459.

besitzen. Da die Benzidindisulfosäure nun gute Baumwollfarbstoffe gibt, so entschieden sie sich für diese Konstitution.

Vom theoretischen Standpunkte aus betrachtet, ist es allerdings sehr wahrscheinlich, daß die Sulfogruppen in Orthostellung zu den Amidogruppen treten, da infolge der Diphenylbindung eine Besetzung der Parastellen ausgeschlossen ist.

Ein exakter Beweis für die von Griess und Duisberg angenommene Formel wurde aber bisher nicht erbracht.

Ich versuchte deshalb durch den Abbau der Benzidindisulfosäure mir einen Einblick in ihre Konstitution zu verschaffen. Dies ist mir in der Tat gelungen.

Konstitutionsermittlung der Griess'schen Benzidindisulfosäure.

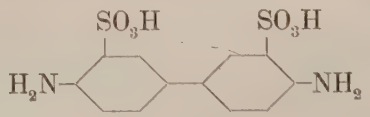
Durch Entfernung der Amidogruppen aus der Benzidindisulfosäure gelangt man zu einer bisher unbekannten Diphenyldisulfosäure. Dieselbe kann durch Kalischmelze in ein Dioxydiphenyl übergeführt werden, das mit dem von Häußermann und Teichmann[1]) schon auf anderem Wege hergestellten identisch ist. Auch der Methyläther und die Diazetylverbindung dieses Dioxydiphenyls stimmen mit den von den beiden Forschern hergestellten Verbindungen überein. Da nun das von Häußermann und Teichmann hergestellte Dioxydiphenyl ein 3·3′-Diphenylderivat ist, so folgt daraus, daß auch aus der Benzidindisulfosäure eine Diphenyl-3·3′-disulfosäure entsteht, die ihrerseits in das 3·3′-Dioxydiphenyl übergeführt werden kann.

Ein weiterer Beweis, daß aus der Diphenyldisulfosäure ein 3·3′-Dioxydiphenyl erhalten wird, ist der, daß beim Benzoylieren desselben eine Verbindung entsteht, die

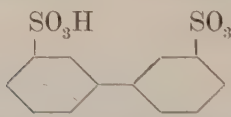
[1]) Ber. 27 (1894), 2107.

Ullmann[1]) aus dem m-Jodphenylester der Benzoësäure beim Erhitzen mit Kupferpulver erhielt.

Da nun das Benzidin nach G. Schultz[2]) ein 4.4'-Diamidodiphenyl ist und die Sulfogruppen sich in Metastellung zu der Diphenylbindung befinden, so besitzt die Griess'sche Benzidindisulfosäure nachstehende Konstitution.



Diphenyl-3.3'-disulfosäure.



Zur Entfernung der Amidogruppen aus der Benzidindisulfosäure versuchte ich anfänglich deren Dihydrazinverbindung herzustellen, um durch Kochen derselben mit Kupfersulfatlösung zu der Diphenyldisulfosäure zu gelangen. Da jedoch bei diesem Verfahren eine Menge von Metallsalzen in den Lösungen angehäuft werden, deren Entfernung nicht ohne starke Beeinträchtigung der Ausbeute bewerkstelligt werden kann, so verfuhr ich in der Weise, daß ich die Tetrazoverbindung mit Alkohol zersetzte, was besonders leicht bei Gegenwart von Kupferpulver von statten ging.

Zur Darstellung dieser Säure wurden 39 g benzidindisulfosaures Natrium in etwa 300 ccm Wasser gelöst und 100 ccm einer bimolekularen Natriumnitritlösung hinzugefügt. Nachdem die Flüssigkeit auf 15° C abgekühlt worden war, wurden auf einmal 250 ccm 20prozentige

[1]) Ann. d. Chem. 332, 65.
[2]) Ann. d. Chem. 174, 227.

Salzsäure in die durch ein Rührwerk bewegte Flüssigkeit gegossen. Sofort schied sich die Tetrazoverbindung in hellbraunen, mikroskopischen Prismen ab, und nach kurzem Rühren war die Abscheidung vollständig. Der Tetrazokörper wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und hierauf in 96 prozentigem Alkohol suspendiert. In die alkoholische Suspension wurde dann portionenweise frisch gefälltes Kupferpulver (aus Kupfersulfat und Zinkstaub) eingetragen. Nach wenigen Sekunden begann eine heftige Stickstoffentwicklung und gleichzeitig machte sich ein starker Aldehydgeruch bemerkbar. Es wurde so lange Kupferpulver zugesetzt, bis die Stickstoffentwicklung beendet war. Daß alle Tetrazoverbindung in Reaktion getreten war, konnte daran erkannt werden, daß eine Probe der Reaktionsmasse mit alkalischer R-salzlösung keine Farbstoffbildung mehr zeigte. Die Reaktion verlief unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und wurde deshalb durch Kühlung von außen gemäßigt.

Nachdem die Zersetzung beendet war, wurde von dem Kupferpulver abfiltriert und letzteres einige Male mit etwas Alkohol ausgewaschen. Im Filtrate wurde der Aldehyd samt dem Alkohol auf dem Wasserbade abgedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und dann Bariumhydroxyd bis zur alkalischen Reaktion hinzugefügt. Die von dem ausgefällten Kupfer befreite Lösung wurde eingedampft und beim Erkalten schied sich das Bariumsalz als schwachgelb gefärbtes Kristallpulver aus (Ausbeute: 90 % der Theorie).

Das Bariumsalz wurde durch Behandeln mit der nötigen Menge Kaliumkarbonat in das Kaliumsalz übergeführt.

Da die freie Diphenyl-3.3′-disulfosäure nur als gelbliche, sirupöse Masse erhalten werden konnte, wurde das Kaliumsalz einer vollständigen Analyse unterzogen.

Kaliumsalz der Diphenyl-3 . 3′-disulfosäure.

Das auf die oben angegebene Weise hergestellte Kaliumsalz wird durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren erhält man es ganz rein in schönen Blättchen, welche fast farblos sind. Es löst sich sehr leicht in Wasser und in Alkohol. Bleiazetat, Silbernitrat, Eisenchlorid und Bromwasser zeigen keine sichtliche Veränderung der wäßrigen Lösung.

2,7608 g lufttrockne Substanz, bis zur Gewichtskonstanz (bei 130°) getrocknet, zeigten einen Gewichtsverlust von 0,2342 g. Diesem entsprechen 8,31 % Wasser (berechnet für 2 Moleküle Kristallwasser 8,44 %).

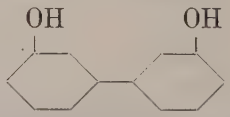
Das Kaliumsalz kristallisiert demnach mit 2 Molekülen Kristallwasser.

1. 0,1611 g Subst. gaben 0,2184 g CO_2 und 0,0333 g H_2O.
2. 0,1119 g Subst. gaben 0,1507 g CO_2 und 0,0227 g H_2O.
3. 0,1162 g Subst. gaben 0,1406 g $BaSO_4$.
4. 0,1243 g Subst. gaben 0,1508 g $BaSO_4$.
5. 0,1260 g Subst. gaben 0,0551 g K_2SO_4.
6. 0,1087 g Subst. gaben 0,0476 g K_2SO_4.

Für $C_{12}H_8O_6S_2K_2$.

	C	H	S	K
Berechnet:	36,88	2,06	16,41	20,05.
Gefunden:	36,97	2,31	16,61	19,64.
	36,73	2,27	16,66	19,67.

3 . 3′-Dioxydiphenyl.

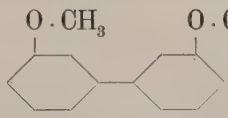


Um das 3 . 3′-Dioxydiphenyl aus der 3 . 3′-Diphenyldisulfosäure herzustellen, wurden 11,2 g wasserfreies

Kaliumsalz in die sechsfache Menge geschmolzenes Kaliumhydroxyd eingetragen. Das Schmelzen wurde unter stetem Rühren so lange fortgesetzt, bis das an der Oberfläche bemerkbare Schäumen aufhörte und die Masse klar floß. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze in Wasser gelöst und langsam mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure versetzt. Es wurden ölige Tropfen ausgeschieden, welche beim Erkalten zu einer kristallinischen Masse erstarrten. Es wurde abfiltriert und zur Entfernung von Kaliumchlorid mit kaltem Wasser gewaschen (Ausbeute: 90 % der Theorie; 4,8 g).

Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in Benzol gelöst und aus der Lösung auf Zusatz von Ligroïn erst harzige Beimengungen und nach deren Entfernung das 3·3′-Dioxydiphenyl in kristallisierter Form ausgefällt. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man dasselbe in schönen, weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 123,5°. Das 3·3′-Dioxydiphenyl ist schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich. Eisenchlorid gibt eine blauviolette Färbung, Bromwasser erzeugt einen weißen, flockigen Niederschlag.

Der **Dimethyläther des 3·3′-Dioxydiphenyls**



kann leicht aus dem 3·3′-Dioxydiphenyl mit Dimethylsulfat erhalten werden. Zu diesem Zwecke löste ich 3 g des 3·3′-Dioxydiphenyls in 8 g Natronlauge (1 : 5) und schüttelte die Lösung mit 4,2 g Dimethylsulfat kräftig durch. Die Bildung des Methyläthers erfolgte unter Wärmeentwicklung und um die Reaktion zu beendigen, wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Das 3·3′-Dimethoxydiphenyl schied sich als ölige Flüssigkeit

ab. Nachdem dieselbe vom Wasser abgehoben worden war, wurde sie fraktioniert. Das zwischen 315° und 330° übergegangene Öl erstarrte beim Einstellen in eine Kältemischung zu einer weißen, kristallinischen Masse. Aus verdünntem Alkohol, der bei 35° mit diesem Produkt gesättigt wurde, erhielt ich die Verbindung beim Einstellen in ein Kältegemisch in feinen, weißen Nädelchen vom Schmelzpunkt 36°.

1. 0,1351 g Subst. gaben 0,3873 g CO_2 und 0,0833 g H_2O.
2. 0,0814 g Subst. gaben 0,2336 g CO_2 und 0,0497 g H_2O.

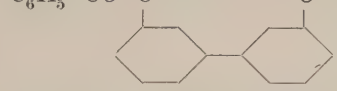
Für $C_{14}H_{14}O_2$	C	H
Berechnet:	78,46	6,60.
Gefunden:	78,19	6,90.
	78,27	6,83.

Schließlich möge noch erwähnt werden, daß mehrere Versuche, das 3·3′-Dimethoxydiphenyl aus m-Jodanisol und „Naturkupfer C“ nach dem von Ullmann angegebenen Verfahren herzustellen, nicht gelangen. Das m-Jodanisol wurde aus m-Nitranilin hergestellt. Letzteres wurde zu diesem Zwecke in m-Jodnitrobenzol übergeführt, aus welchem dann m-Jodanilin gebildet wurde. Durch Umkochen der Diazoverbindung erhielt ich das m-Jodphenol, das beim Methylieren mit Dimethylsulfat die gewünschte Verbindung gab.

Essigsäureester des 3·3′-Dioxydiphenyls.

Ich versetzte 1 g 3·3′-Dioxydiphenyl mit Essigsäureanhydrid und wenig wasserfreiem Natriumazetat. Nach Zerstörung des überschüssigen Essigsäureanhydrids durch tropfenweise Zugabe von Wasser erhält man die Verbindung kristallisiert. Aus Alkoholwassergemisch bildet diese weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 82,5°.

Benzoësäureester des 3·3′-Dioxydiphenyls.



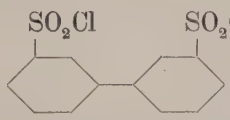
Wie oben schon erwähnt, wurde diese Verbindung zuerst von Ullmann[1]) aus dem m-Jodphenylbenzoësäureester durch Erhitzen mit Kupferpulver dargestellt.

Zu ihrer Herstellung löste ich 1 g des 3·3′-Dioxydiphenyls in der nötigen Menge Natronlauge. Die Lösung wurde hierauf mit der berechneten Menge Benzoylchlorid geschüttelt und als Reaktionsprodukt erhielt ich eine klebrige, flockige Masse. Dieselbe löste sich in Äther auf. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieben weiße Nadeln, welche bei 92° schmelzen. Die Substanz ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol.

Derivate der Diphenyl-3·3′-disulfosäure.

Da die Diphenyl-3·3′-disulfosäure bisher noch nicht bekannt war, wurden auch ihre Derivate hergestellt und beschrieben.

Diphenyl-3·3′-disulfochlorid.



16,5 g bei 130° getrocknetes diphenyldisulfosaures Kalium wurden mit 24 g feingepulvertem Phosphorpentachlorid gemischt und eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die dunkelbraune sirupartige Reaktionsmasse ließ ich in einem dünnen Strahle in etwa 300 ccm kaltes Wasser einlaufen. Nach einigem Stehen wurde der Rückstand abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

[1]) Ann. d. Chem. 332, 65.

Hierauf wurde das Rohprodukt zerkleinert, von neuem mit Wasser behandelt und abermals abfiltriert. Nach dem Trocknen bei 80° erhielt ich das Sulfochlorid in einer Ausbeute von 14,5 g.

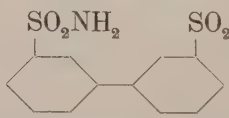
Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz aus Chloroform umkristallisiert. Nach mehrmaligem Umkristallisieren zeigte die Substanz den Schmelzpunkt 127,5—128°. Das Diphenyl-3 · 3′-disulfochlorid ist leicht löslich in Äther, Benzol, Essigäther und Chloroform. Aus letzterem erhält man dasselbe in schönen, fast farblosen Nadeln.

1. 0,1071 g Substanz gaben 0,1608 g CO_2 und 0,0238 g H_2O
2. 0,1030 g Substanz gaben 0,1544 g CO_2 und 0,0236 g H_2O
3. 0,1834 g Substanz gaben 0,1507 g AgCl und 0,2406 g $BaSO_4$.

Für $C_{12}H_8O_4S_2Cl_2$

	C	H	S	Cl
Berechnet:	41,02	2,30	18,26	20,19
Gefunden:	40,95	2,49	18,01	20,32
	40,89	2,56	—	—

Das **Diphenyl-3 · 3′-disulfamid**



entsteht, wenn man die Lösung des Diphenyl-3 · 3′-disulfochlorids in Essigäther mit gasförmigem Ammoniak behandelt. Das Reaktionsprodukt wird abfiltriert, mit Wasser das Ammoniumchlorid ausgewaschen und der Rückstand in Azeton gelöst. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Sulfamid in mikroskopischen Nadeln ab, die sich sternförmig aneinander gliedern. Der Schmelzpunkt liegt bei 285°. Azeton, Methyl- und Aethylalkohol lösen das Sulfamid auf, schwer löslich ist es dagegen in Wasser, unlöslich in Benzol und Chloroform. Auch von Natronlauge wird das Sulfamid aufgelöst.

1. 0,1342 g Substanz gaben 11,4 ccm N (t = 20°; b = 725 mm)
Für $C_{12}H_{12}O_4S_2N_2$
Berechnet: 8,99% N Gefunden: 9,21% N.

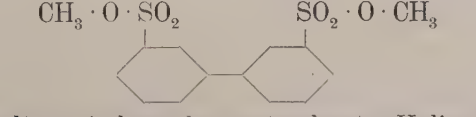
Durch Digerieren des Sulfochlorids mit konzentriertem Ammoniak kann das Sulfamid ebenfalls erhalten werden.

Diphenyl-3·3′-disulfanilid.

Eine kleine Menge des Sulfochlorids wurde mit überschüssigem Anilin auf dem Wasserbade behandelt. Hierauf wurde der Überschuß des Anilins mit verdünnter Salzsäure hinweggenommen und das Rohprodukt aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Nach mehrmaligem Umkristallisieren bildet es stark glänzende, nahezu farblose, prismatische Kristalle, welche mehrere Abstumpfungsflächen aufweisen. Es löst sich leicht in Alkohol, schwer in Äther und Benzol, nicht aber in verdünnter Salzsäure. Sein Schmelzpunkt liegt bei 181,5°.

0,1200 g Substanz gaben 7,0 ccm N (t = 20°; b = 725 mm)
Für $C_{24}H_{20}O_4N_2S_2$
Berechnet: 6,05% N Gefunden: 6,33% N.

Der **Dimethyläther der Diphenyl-3·3′-disulfosäure**



wurde erhalten, indem das getrocknete Kaliumsalz der Säure in Xylol suspendiert und eine Stunde lang mit Dimethylsulfat auf 160° erhitzt wurde. Hierauf wurde abfiltriert und im Filtrate erst die harzigen Beimengungen und dann der Dimethylester mit Ligroïn ausgefällt. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wurde der-

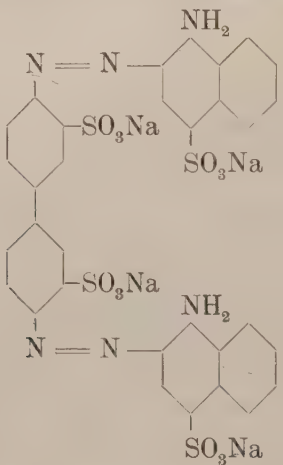
selbe rein in weißen Nädelchen vom Schmelzpunkt 132,5° erhalten.

0,0936 g Substanz gaben 0,1269 g $BaSO_4$.

Für $C_{14}H_{14}O_6S_2$

Berechnet: 18,74% S Gefunden: 18,62% S.

Disazofarbstoff aus der 4.4'-Diamidodiphenyl-3.3'-disulfosäure und Naphtionsäure.



Natriumsalz der 4.4'-Diamidodiphenyl-3.3'-disulfosäure-disazonaphtionsäure.

Dieser Farbstoff ist in dem englischen Patent, welches P. Griess[1]) sich ausgenommen hatte, beschrieben. Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld brachten dieses Produkt früher unter dem Namen „Benzidinrot“[2]) in den Handel.

$^1/_{10}$ Mol. (= 39 g) benzidindisulfosaures Natrium wurde in der bei der Herstellung der Diphenyl-3.3'-disulfosäure angegebenen Weise in die Tetrazoverbindung verwandelt.

---

[1]) E.P. 1074 (84) und 1099 (84); vgl. D.R.-P. 27954 vom 5. 12. 1883: Friedländer I, 495.

[2]) Schultz-Julius, Tabell. Übersicht 1. Aufl. Nr. 161.

Diese wurde in Natriumazetatlösung suspendiert und die Flüssigkeit mit etwas Essigsäure angesäuert. Hierauf wurde diese langsam zur Kupplungsflüssigkeit, welche aus einem Liter Wasser und 60 g reinstem naphtionsaurem Natrium bestand, gegeben. Nach dem Auskuppeln wurde mit Soda alkalisch gemacht und auf dem Wasserbade auf 60° erwärmt. Der vollständig gelöste Farbstoff wurde mit heiß gesättigter Kochsalzlösung abgeschieden und stellte nach dem Filtrieren und Trocknen ein grünschwarzes Pulver dar, das sich in Wasser mit blauroter Farbe auflöst.

Für die Analyse wurde das Rohprodukt wiederholt aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und zuletzt in violettroten, mikroskopischen Nädelchen erhalten.

Die scharf getrocknete Substanz (bei 160°) wurde zur Ausführung der Analysen verwendet.

1. 0,1833 g Substanz gaben 0,1949 g $BaSO_4$.
2. 0,2411 g Substanz gaben 0,2525 g $BaSO_4$.
3. 0,1457 g Substanz gaben 0,0450 g Na_2SO_4.
4. 0,1971 g Substanz gaben 0,0612 g Na_2SO_4.

Für $C_{32}H_{20}O_{12}N_6S_4Na_4$	S	Na
Berechnet:	14,21	10,24
Gefunden:	14,60	10,02
	14,38	10,07

Der Farbstoff löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe auf, beim Verdünnen erhält man eine reinblaue Lösung. Salzsäure erzeugt einen blauen Niederschlag, Essigsäure verändert die Lösung nach violett, und im Überschusse zugesetzt bewirkt sie eine Fällung von gleicher Farbe. Konzentrierte Natronlauge fällt den Farbstoff aus seinen Lösungen als karmoisinrotes Pulver.

Reduktion.

1 g Farbstoff wurde in der ammoniakalischen Lösung mit Zinkstaub reduziert und die entstandene o-Diamidonaphtalinsulfosäure nach dem Ausfällen der Benzidindisulfo-

säure in bekannter Weise mit Phenanthrenchinon kondensiert. Auch das hier gewonnene Produkt ließ sich mit dem von Witt aus Kongo hergestellten identifizieren.

Verhalten der Benzidindisulfosäure gegen Oxydationsmittel.

Gelegentlich der Konstitutionsermittlung der Benzidindisulfosäure wurde beobachtet, daß Eisenchlorid in den wäßrigen Lösungen des Natriumsalzes dieser Säure einen indigoblauen Niederschlag in reichlicher Menge erzeugt. Dieser Niederschlag wird durch Natronlauge oder Salzsäure wieder zerstört.

Beim Studium der vorhandenen Literatur zeigte es sich, daß der Erfinder dieser Säure (P. Griess[1]) bereits eine ähnliche Erscheinung beobachtete. Er führte nämlich in seiner Abhandlung an, daß die Benzidindisulfosäure selbst in verdünntester Lösung mit Bromwasser eine Grünfärbung gibt.

Als nun das Verhalten der wäßrigen Lösung des benzidindisulfosauren Natriums gegen andere Oxydationsmittel untersucht wurde, gelangte ich zu kristallisierten Oxydationsprodukten dieser Säure.

Behandelt man nämlich die Lösung des Natriumsalzes der Griess'schen Säure mit Bromwasser, so erhält man zunächst einen tiefdunkelgrünen bis indigoblauen, flockigen Niederschlag, der beim Schütteln allmählich in eine violette, kristallisierte Verbindung verwandelt wird. Dem Bromwasser analog verhält sich Chlorwasser. Läßt man jedoch diese beiden Reagentien auf die Kaliumsalzlösungen der Benzidindisulfosäure einwirken, so zeigt sich, daß wohl die flockigen Ausfällungen erhalten werden, aber kristallisierte Produkte vermögen dieselben nicht zu geben.

[1]) Ber. 14 (1881), 300.

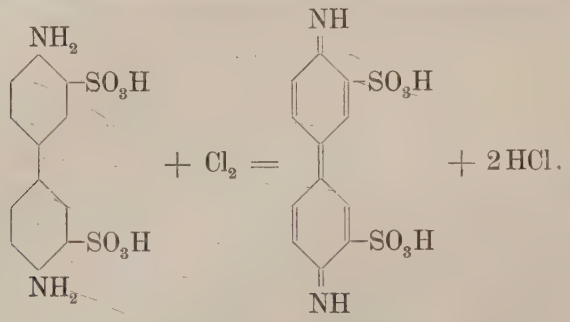
Es wurde nun versucht, die Bedingungen für die Entstehung dieser Verbindungen herauszufinden. Behandelt man die wäßrigen Lösungen des Natriumsalzes zunächst mit wenig Bromwasser, so färben sich dieselben smaragdgrün, ein größerer Zusatz dieses Reagenzes bewirkt die Entstehung des bereits erwähnten Niederschlages, der beim Schütteln in einen violetten Kristallbrei übergeht. Betrachtet man diese Kriställchen unter dem Mikroskop, so erscheinen dieselben als haarfeine Nadeln, welche im durchfallenden Lichte chromgrüne Farbe zeigen. Diese Nadeln lösen sich in Wasser mit smaragdgrüner Farbe auf, jedoch ist die wäßrige Lösung nicht beständig, sondern sie verändert ihre Farbe bald nach braunschwarz. Von Natronlauge sowohl als auch von Salzsäure wird diese Verbindung unter Zerstörung der Farbe zersetzt.

Zum Studium der quantitativen Verhältnisse dieser Reaktion wurden molekulare Lösungen verwendet. Je nach der Menge des einwirkenden Chlors erhält man kristallisierte Produkte von verschiedener Farbe. Läßt man auf ein Molekül des Natriumsalzes 2 Atome Chlor einwirken, so erhält man hellblaue bis blauviolette Produkte, größere Mengen Chlor (3 bis 5 Atome) geben rotviolette bis violettrote Verbindungen.

Am besten scheint die Einwirkung von zwei Atomen Chlor auf ein Molekül der Säure zu verlaufen, und es wurde deshalb von dem hierbei entstehenden Produkte eine größere Menge hergestellt. Da die blaue Verbindung sich aus keinem Lösungsmittel umkristallisieren ließ, wurde die lufttrockene Substanz, welche ein indigoblaues Pulver darstellt, direkt zur Analyse verwendet. Trotz vielfacher Versuche konnten aber keine übereinstimmenden Zahlen erhalten werden.

Was den Chemismus dieser Reaktion betrifft, so haben wir es hier aller Wahrscheinlichkeit nach mit chinoïden Verbindungen zu tun. Vermutlich handelt es sich um

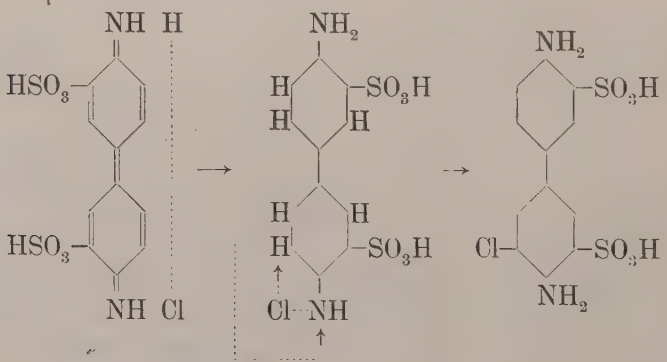
Derivate des Diphenochinondiimids. Die Einwirkung des Chlors kann man sich in folgender Weise erklären:



Die Unbeständigkeit dieser Produkte gegen Salzsäure und Natronlauge ist schon oben hervorgehoben worden.

Behandelt man dieselben mit konzentrierter Salzsäure, so scheidet sich ein fast weißer Niederschlag aus, der sich wieder als ein Benzidinderivat erweist, da er imstande ist, beim Kuppeln mit Naphtionsäure usw. substantive Baumwollfarbstoffe zu geben. Dieselben sind blaustichiger als die aus der Muttersubstanz, der Benzidindisulfosäure, hergestellten. Ferner läßt sich mit dem Natriumsalz dieser Verbindung die Reaktion wiederholen. Die qualitative Untersuchung zeigte, daß Chlor in den Kern eingetreten ist.

Die Einwirkung kann man sich folgendermaßen vorstellen:



Es war naheliegend, daß auch andere Benzidinderivate ein derartiges Verhalten zeigen. In der Tat gaben verschiedene der Griess'schen Benzidindisulfosäure analog konstituierte Disubstitutionsprodukte des Benzidins (Dichlorbenzidin, Benzidin-o-dikarbonsäure) derartige dunkelblau gefärbte Niederschläge. Dagegen zeigen die in Metastellung zu den Amidogruppen substituierten Isomeren diese Eigenschaft nicht. Es scheint somit, daß diese Reaktion für 4.4′-Diamidodiphenyl-3.3′-disubstitutionsprodukte charakteristisch ist.

Schließlich sei noch erwähnt, daß ähnliche Oxydationserscheinungen auch mit andern Oxydationsmitteln (Ammoniumpersulfat, Bleisuperoxyd usw.) erhalten wurden.

Herstellung der Disazofarbstoffe aus den oben erwähnten Diaminen und Neville-Winther'scher Säure.

Je $^1/_{100}$ Molekül der bereits beschriebenen 4.4′-Diamidodiphenylderivate wurden wie bei den entsprechenden Kombinationen mit Naphtionsäure in die Tetrazoverbindungen übergeführt und diese auf 5 g α-Naphtolsulfosäure N.-W. in sodaalkalischer Lösung einwirken lassen. Nach dem Auskuppeln wurde auf dem Wasserbade bis 60° angewärmt und die Farbstoffe aus den Lösungen mit Alkohol ausgefällt. Dieselben stellten meist schwarzgrüne Pulver dar, waren durchwegs in Wasser leicht löslich und zeigten die in der nachstehenden Tabelle zusammengestellten Eigenschaften.

Diazotierte Base gekuppelt mit N.-W. Säure	Konz. H_2SO_4	Nach dem Verdünnen	Lösung in Wasser	Salzsäure	Essigsäure	Natronlauge
Benzidin	tiefblaue Lösung	violettrot	rotviolett	rotviolett. N.	violettrote Lösung	Lösung wird rot
4 · 4′-Diamido-2 · 2′-dichlordiphenyl	violettrote Lösung	rot und dunkelroter N.	rot	blauroter N.	unverändert	rote Fällung
4 · 4′-Diamidodiphenyl-2 · 2′-dikarbonsäure	fuchsinrote Lösung	rot	rot	blauroter N.	unverändert	rote L.
4 · 4′-Diamidodiphenyl-2 · 2′-disulfosäure	fuchsinrote Lösung	rot	rot	tiefdunkelrote L. u. N.	etwas dunkel	rote L.
4 · 4′-Diamido-3 · 3′-dichlordiphenyl	tiefblaue Lösung	rotviolett bis violett	violett	violetter N.	rotviolette L.	blaurote L.
4 · 4′-Diamidodiphenyl-3 · 3′-dikarbonsäure	tiefblaue Lösung	violettrot	rotviolett	rotviolett. N.	fuchsinrote L.	rote L.
4 · 4′-Diamidodiphenyl-3 · 3′-disulfosäure	violettblaue Lösung	violettrot bis rot	rot bis braunrot	violetter N. und L.	fuchsinrote L.	rote L.

Koloristischer Teil.

Um die Farbstoffe hinsichtlich ihres Färbevermögens gegenüber der Wolle und Baumwolle zu untersuchen, wurden von denselben $^1/_2$ prozentige Färbungen hergestellt und dieselben miteinander verglichen.

Für die Ausfärbung wurden von den reinen, bei 160° getrockneten Farbstoffen $^1/_2$ prozentige Lösungen in Wasser bereitet und die Färbung der Faserstoffe selbst in folgender Weise vorgenommen.

A. Baumwolle.

Es wurden je 10 g schwere Baumwollstränge in schwach alkalischem Bade unter Zusatz von

2% Soda kalz. und
15% Glaubersalz (wasserfrei)

ausgefärbt. Die ungefähr 250 ccm betragenden Flotten waren aus

10 ccm 0,5 prozentiger Farbstofflösung,
15 ccm 10 prozentiger Natriumsulfatlösung,
2 ccm 10 prozentiger Sodalösung und
225 ccm destilliertem Wasser zusammengesetzt.

Die gut mit Wasser benetzten Baumwollstränge wurden in die 40—45° warmen Färbebäder eingebracht und hierauf die Temperatur bis zum Kochen gesteigert. Sodann wurde eine Stunde lang kochend unter stetem Umziehen ausgefärbt. Nach dem Ausfärben wurde gut gewaschen und getrocknet.

B. Wolle.

Auch hier wurden 10 g schwere Wollstränge zur Herstellung der Ausfärbungen verwendet. Jedoch wurden dieselben nicht in schwach alkalischem Bade, sondern in neutraler Flotte ausgefärbt. Den Färbebädern wurde lediglich ein Zusatz von 25% Glaubersalz (wasserfrei) gemacht, so daß sich dieselben folgendermaßen zusammensetzten:

10 ccm 0,5 prozentige Farbstofflösung,
25 ccm 10 prozentige Natriumsulfatlösung und
220 ccm destilliertes Wasser.

Die Wolle wurde vorher in warmem Wasser längere Zeit eingeweicht und dann eine Stunde lang bei Kochtemperatur unter fleißigem Umziehen ausgefärbt. Bei jenen Farbstoffen, welche schlecht auf Wolle ziehen, wurde gegen Ende etwas Essigsäure zugesetzt. Die gefärbten Stränge wurden gut gewaschen und getrocknet.

Hierbei wurden folgende Resultate erzielt:

I. Farbstoffe der Naphtionsäure aus

1.) 4·4′-Diamido-3·3′-dichlordiphenyl.

Baumwolle wird tief blaurot, Wolle ebenfalls blaurot gefärbt. In beiden Fällen waren die Bäder vollständig ausgezogen.

2.) 4·4′-Diamidodiphenyl-3·3′-dikarbonsäure.

Während des Ausfärbens zeigt die Baumwolle eine lebhaft rote Nuance, welche beim Waschen in ein blaustichiges Rot übergeht. Diese Farbe behält sie jedoch nicht bei, sondern beim Trocknen laufen die Färbungen blau an. Das Färbebad war vollkommen ausgezogen. Was die Wolle betrifft, so wird dieselbe überraschenderweise blau gefärbt, beim Waschen mit Wasser wird die Färbung blaugrau. Behandelt man aber letztere mit Alkalien oder Seife, so wird sie sofort rot; der Farbstoff läßt sich vollkommen auswaschen. Auch hier war das Bad ziemlich ausgezogen.

3.) 4·4′-Diamidodiphenyl-3·3′-disulfosäure.

Dieser Farbstoff erzeugt auf Wolle und Baumwolle ein schönes blaustichiges Rot. Während bei der Baumwolle der Farbstoff vollständig auf die Faser ging, mußte

beim Färben der Wolle etwas Essigsäure zugesetzt werden, um das Bad völlig auszunützen.

4.) Benzidin.

Auf Baumwolle sowohl als auch auf Wolle zieht dieser Farbstoff sehr gut mit lebhaft roter Nuance, so daß die Bäder am Ende farblos waren.

5.) 4·4′-Diamido-2·2′-dichlordiphenyl.

Während auf Wolle ohne Zusatz von Essigsäure ein sattes Orange erzielt wird, eignet sich der Farbstoff weniger zum Färben der Baumwolle, auf welcher er sehr schlecht mit gelbroter Farbe aufzieht. Im letzteren Falle war das Bad noch nicht erschöpft.

6.) 4·4′-Diamidodiphenyl-2·2′-dikarbonsäure.

Hier läßt sich das gleiche wie bei dem vorhergehenden Produkte konstatieren. Die Nuance der Wolle ist etwas braunstichiger. Baumwolle färbt dieser Farbstoff sehr schwach, und zwar gelbstichig rosafarben. Auch hier war das Bad nicht ausgenützt.

7.) 4·4′-Diamidodiphenyl-2·2′-disulfosäure.

Dieses Produkt zieht auf Wolle sehr gut bis zur völligen Erschöpfung des Bades. Dagegen färbt der Farbstoff Baumwolle so gut wie gar nicht und infolgedessen war auch das Färbebad am Ende fast gar nicht verändert.

II. Farbstoffe aus der Neville-Winther'schen Säure.

1.) 4·4′-Diamido-3·3′-dichlordiphenyl.

Baumwolle und Wolle werden durch diesen Körper schön violett gefärbt. Die Färbebäder sind am Ende fast ausgezogen.

2.) 4·4′-Diamidodiphenyl-3·3′-dikarbonsäure.

Dieses Produkt verhält sich dem vorhergehenden analog, jedoch sind die Färbungen bedeutend blaustichiger

3.) 4 · 4′-Diamidodiphenyl-3 · 3′-disulfosäure.

Auf Wolle sowohl als auch auf Baumwolle zieht der Farbstoff in rotvioletten Tönen und die Farbbäder werden dabei vollständig ausgenützt.

4.) Benzidin.

Auch dieser Farbstoff ist geeignet zum Färben von Wolle und Baumwolle. Auf beiden Faserstoffen erzeugt derselbe ein rotstichiges Violett. Die Bäder waren auch hier fast ausgezogen.

5.) 4 · 4′-Diamido-2 · 2′-dichlordiphenyl.

Wolle wird von diesem Produkte unter völliger Erschöpfung des Färbebades blaustichig rot gefärbt, während auf Baumwolle nur schlechte, schwachrote Färbungen erzielt werden. Infolgedessen wird das Färbebad in letzterem Falle nicht vollkommen aufgebraucht.

6.) 4 · 4′-Diamidodiphenyl-2 · 2′-dikarbonsäure.

Auch hier ist wieder zu konstatieren, daß sich der Farbstoff zum Färben der Wolle eignet. Das Bad zieht vollkommen aus und die Nuance der Färbung ist blaustichigrot. Dagegen wird Baumwolle fast gar nicht gefärbt, sie erscheint nach dem Trocknen schwach bläulichrosa. Das Färbebad ist fast unverändert.

7.) 4 · 4′-Diamidodiphenyl-2 · 2′-disulfosäure.

Während auf Wolle durch diesen Farbstoff rein rote Töne erzeugt werden, zeigt derselbe für Baumwolle fast gar keine Affinität. Entsprechend wird auch die Flotte im ersteren Falle fast farblos, während sich dieselbe beim Färben der Baumwolle gar nicht verändert.

Im Anschlusse hieran seien noch die Farbenreaktionen, welche beim Behandeln der Färbungen mit Salzsäure, Essigsäure und Natronlauge entstehen, in nachstehenden Tabellen mitgeteilt.

Farbenreaktionen der aus Naphtionsäure hergestellten Farbstoffe auf der Faser.

Diazotierte Base	Faser	Salzsäure	Essigsäure 50 %	Natronlauge
Benzidin	B [1]	blau	violett	unverändert
	W [2]	blau	rotbraun	unverändert
4 · 4′-Diamido-3 · 3′-dichlordiphenyl	B	violett	dunkler (rotviolett)	unverändert
	W	(rot-)violett	unverändert	unverändert
4 · 4′-Diamidodiphenyl-3 · 3′-dikarbonsäure	B	blau	dunkelblau	rot
	W	blau	unverändert	rot
4 · 4′-Diamidodiphenyl-3 · 3′-disulfosäure	B	blau	violett	unverändert
	W	blauviolett	unverändert	unverändert
4 · 4′-Diamido-2 · 2′-dichlordiphenyl	B	violett	violettbraun	unverändert
	W	violett	unverändert	unverändert
4 · 4′-Diamidodiphenyl-2 · 2′-dikarbonsäure	B	blauviolett	schwach rotviolett	unverändert
	W	blauviolett	unverändert	unverändert
4 · 4′-Diamidodiphenyl-2 · 2′-disulfosäure	B	schwach blauviolett	schwach violett	unverändert
	W	violett	unverändert	unverändert

[1] B = Baumwolle.
[2] W = Wolle.

Farbenreaktionen der aus der Neville-Winther'schen Säure erhaltenen Farbstoffe auf der Faser.

Diazotierte Base	Faser	Salzsäure	Essigsäure (50%)	Natronlauge
Benzidin	B	unverändert	unverändert	blaurot
	W	unverändert	unverändert	blaurot
4 · 4′-Diamido-3 · 3′-dichlordiphenyl	B	unverändert	unverändert	rotviolett
	W	unverändert	unverändert	etwas röter
4 · 4′-Diamidodiphenyl-3 · 3′-dikarbonsäure	B	rotviolett	rotviolett	rot
	W	etwas röter	unverändert	rot
4 · 4′-Diamidodiphenyl-3 · 3′-disulfosäure	B	unverändert	unverändert	unverändert
	W	unverändert	unverändert	etwas röter
4 · 4′-Diamido-2 · 2′-dichlordiphenyl	B	schwach blaurot	etwas dunkler	unverändert
	W	etwas dunkler	unverändert	unverändert
4 · 4′-Diamidodiphenyl-2 · 2′-dikarbonsäure	B	unverändert	unverändert	unverändert
	W	unverändert	unverändert	unverändert
4 · 4′-Diamidodiphenyl-2 · 2′-disulfosäure	B	unverändert	unverändert	unverändert
	W	unverändert	unverändert	unverändert

Spektroskopische Untersuchung der Farbstoffe.

Sowohl die wäßrigen Lösungen, als auch jene in konzentrierter Schwefelsäure wurden auf ihr spektroskopisches Verhalten untersucht. Die Absorptionsspektren zeigten keine charakteristischen Absorptionsstreifen.

Diskussion.

Überblickt man nochmals das Ganze, so findet man, daß folgende Gesetzmäßigkeiten zu konstatieren sind:

Schon bei der Herstellung der Tetrazokörper ist es auffallend, daß die aus den orthosubstituierten[1]) Basen braun bis braunrot, die isomeren dagegen gelb bis braungelb sind. Ferner zeigte es sich, daß erstere bedeutend langsamer kuppeln als die letzteren. Vergleicht man die aus der Naphtionsäure hergestellten Farbstoffe miteinander, so findet man, daß die aus den metasubstituierten Basen hergestellten Produkte alle rote Pulver darstellen, während die anderen grünschwarze bis dunkelgrüne Körperfarbe besitzen. Ähnliches läßt sich auch an den wäßrigen Lösungen beobachten. Während die Farbstoffe der Metasubstitutionsprodukte in Wasser gelbrote Lösungen geben, sind die der isomeren Farbstoffe blaustichig rot resp. rot. Auch gegen konzentrierte Schwefelsäure zeigen die Farbstoffe ein charakteristisches Verhalten, und zwar geben die aus metasubstituierten Basen sowohl mit Naphtionsäure als auch mit Neville-Winther'scher Säure hergestellten Produkte fuchsinrote Lösungen, die anderen dagegen solche von tiefblauer Farbe.

Hinsichtlich des Färbevermögens ist zu konstatieren, daß alle Farbstoffe, falls man von der Kombination der

[1]) Unter den hier kurz als „orthosubstituierten" Verbindungen sind die 4 · 4′-Diamidodiphenyl-3 · 3′-disubstitutionsprodukte zu verstehen, die isomeren wurden als „metasubstituierte" bezeichnet.

4·4′-Diamidodiphenyl-3·3′-dikarbonsäure mit Naphtionsäure, bei welcher wahrscheinlich intramolekulare Reaktionen den Färbeprozeß begleiten, absieht, sich vorzüglich zum Färben der Wolle eignen. Dagegen geben nur die orthosubstituierten auf Baumwolle gute Färbungen, während die metasubstituierten Farbstoffe wenig Affinität zur Pflanzenfaser besitzen. Es bestätigt sich somit die von G. Schultz zuerst beobachtete Eigenschaft in ihrem vollen Umfange.

Vergleicht man schließlich noch die Färbungen in bezug auf ihre Nuance, so bewahrheitet sich auch die ebenfalls von G. Schultz ausgesprochene Ansicht, daß bei der Kombination der in Orthostellung zu den Amidogruppen substituierten Benzidinbasen mit Naphtionsäure blaustichiger rot als Kongo färbende Farbstoffe entstehen und daß die isomeren Farbstoffe gelbstichigrote Töne erzeugen. Die gleiche Erscheinung läßt sich beobachten, wenn man an Stelle der Naphtionsäure andere Komponenten, z. B. Neville-Winthersche Säure eintreten läßt. Benzidin gibt damit rotviolett färbende Produkte. Die orthosubstituierten Basen geben blauviolette Farbstoffe, während die anderen blaustichigrote Nuancen geben. Man ersieht hieraus auch die „auxochrome“ Wirkung der im Naphtalinrest befindlichen Amido- resp. Hydroxylgruppe.

Weiter läßt sich aus den gefärbten Faserstoffen ersehen, daß die mit ein und demselben Produkt auf Baumwolle erzielten Farbentöne jeweils etwas blaustichiger bei den blauroten und violetten, etwas rotstichiger bei den gelbroten Farbstoffen, als auf Wolle sind.

Ferner sind die aus Naphtionsäure hergestellten Farbstoffe meist unbeständig gegen Säuren, verändern ihre Farbe aber nicht mit Alkalien. Dagegen sind die aus der Neville-Wintherschen Säure erhältlichen Farbstoffe meist säureecht, werden aber von Alkalien zum Teil verändert.

Beiträge zur Theorie des Färbens der substantiven Baumwollfarbstoffe.

In der Einleitung wurde schon des näheren dargelegt, daß hauptsächlich dem Diparadiamidodiphenylrest die Fähigkeit innewohnt, sich mit vegetabilischer Pflanzenfaser zu verbinden. Daß jedoch nicht allein der Konstitution des Farbstoffs diese nützliche Eigenschaft zuzuschreiben ist, sondern daß auch die Konstitution der Baumwolle eine ausschlaggebende Rolle spielt, geht aus folgendem Versuch hervor:

Während Baumwolle durch Kongolösungen sehr rasch rot gefärbt wird, zeigt es sich, daß nitrierte Baumwolle (Schießbaumwolle) nicht imstande ist, gute Färbungen zu liefern. Dieselbe wird vielmehr durch Kongolösungen nur äußerst schwach rosa gefärbt.

Ein weiterer Versuch gab auch darüber Klarheit, daß der Färbeprozeß kein rein mechanischer Vorgang ist und daß dabei nicht die äußere Beschaffenheit der Baumwollfaser eine Rolle spielt.

Reine Baumwolle wurde in Kupferoxydammoniak aufgelöst und aus der klaren Lösung mit Salzsäure wieder ausgefällt. Der entstandene schleimige Niederschlag wird durch Kongolösung noch viel lebhafter rot gefärbt als Baumwolle selbst.

Es dürfte demnach anzunehmen sein, daß der Färbeprozeß eine chemische Reaktion ist, und daß die Färbungen selbst chemische Verbindungen von Zellulose + Farbstoff darstellen.

Schlußwort.

Zum Schlusse möchte ich auch noch hervorheben, daß ich mich bei der Bearbeitung der tatkräftigsten Unterstützung technischer Kreise erfreuen durfte. Die Firma Kalle & Co., Aktiengesellschaft in Biebrich a. Rh. gestattete mir, die für die Untersuchungen benötigten Farbstoffe in ihrem Fabriklaboratorium herzustellen. Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld ermöglichten mir das Studium der Benzidindisulfosäure durch Zuwendung einer größeren Menge dieses Produktes. Ferner erhielt ich von den Farbwerken vorm. Meister Lucius und Brüning in Höchst a. M. eine Probe des Handelstyps „Dianilrot R“ (Kongo) dieser Firma.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, den genannten Firmen auch an dieser Stelle nochmals meinen besten Dank auszusprechen.

Spezialdruckerei für Dissertationen, Robert Noske, Borna-Leipzig.

Vorliegende Arbeit wurde im chemisch-technischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn

Prof. Dr. G. Schultz,

auf dessen gütige Veranlassung diese Untersuchungen vorgenommen wurden, möchte ich auch an dieser Stelle für das stets bekundete Interesse und das mir entgegengebrachte Wohlwollen meinen aufrichtigen Dank zum Ausdruck bringen.